



UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY
OAK ST. HDSE

Class

Book

Volume

540.6

SO

ser. 3 v. 35

My 08-15M

CHEMISTRY LIBRARY

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XXXV —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS.

Abaissement moléculaire	ab. mol.
Acide	ac.
Densité à zéro	D ₀ .
Densité à 10°.	D ₁₀ .
Point d'ébullition	Eb.
Point d'ébullition à la pression de 750 ^{mm}	Eb ₇₅₀ .
Expérience (en tête)	Exp.
Point de fusion	F.
Insoluble.	ins.
Soluble	sol.
Pouvoir rotatoire.	p. rot.
Préparation (en tête)	Prép.
Pression.	H.
Température.	T.
Pour cent	0/0.
Pour mille.	0/00.
Cristal, cristaux	crist.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison moléculaire.	comb. moléc
Eau bouillante.	eau bouil.
Bain-marie.	B.-M.
Gramme	gr.
Liquide, liqueur	liq.
Mètre	m.
Millimètre	mm.
Précipité.	ppté.
Parties.	p.
Solution aqueuse.	sol. aq.
Solution alcoolique.	sol. alcool
Valeur du pouvoir rotatoire	α_D, α_j .
Au-dessus de 100°.	> 100°.
Au-dessous de 100°.	< 100°.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, MOISSAN.

COLLABORATEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, E. BLAISE, BOUDOUARD, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT,
COPAUD, A. CORVISY, M. DELACRE, A. DESGREZ,
J. DUPONT, FERNBACH, P. FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU,
MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SOMMELET, A. VALEUR,
VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la Rédaction : M. A. BÉHAL.

ANNÉE 1906

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XXXV.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

1906

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	<i>C. R.</i>
Annales de Chimie et de Physique	<i>Ann. Chim. Phys.</i>
Journal de Pharmacie et de Chimie.	<i>Journ. de Ph. et de Ch.</i>
Bulletin de la Société française de minéralogie	<i>Bull. Soc. min.</i>
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	<i>R. tr. ch. P.-B.</i>
Archives néerlandaises	<i>Arch. néerl.</i>
Bulletinul Societății de Științe.	<i>Bull. Soc. sci.</i>
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. . . .	<i>D. ch. G.</i>
Annalen der Chemie und Pharmacie.	<i>Lieb. Ann. Ch.</i>
Monatshefte für Chemie	<i>Mon. f. Ch.</i>
Journal für praktische Chemie	<i>Journ. f. prakt. Ch.</i>
Journal de la Société physico-chimique russe	<i>Journ. Soc. phys. chim. R.</i>
Zeitschrift für physiologische Chemie.	<i>Zeit. phys. Ch.</i>
Zeitschrift für physikalische Chemie.	<i>Zeit. physik. Ch.</i>
Zeitschrift für analytische Chemie.	<i>Zeit. anal. Ch.</i>
Zeitschrift für anorganische Chemie.	<i>Zeit. anorg. Ch.</i>
Annales de l'Institut Pasteur	<i>Ann. Instit. P.</i>
Archiv der Pharmazie	<i>Arch. d. Pharm.</i>
Dinglers polytechnisches Journal.	<i>Ding. J.</i>
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	<i>Z. f. Kr.</i>
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleon-	
tologie.	<i>N. J. f. Min.</i>
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit-	
theilungen.	<i>Tsch. min. Mitt.</i>
Chemiker Zeitung	<i>Chem. Zeit.</i>
Zeitschrift für angewandte Chemie	<i>Zeit. f. angew. Chem.</i>
Chemische Industrie.	<i>Chem. Ind.</i>
Journal of chemical Society.	<i>Chem. Soc.</i>
The journal of the American chem. Society.	<i>Am. chem. Soc.</i>
Chemical News	<i>Chem. News.</i>
American chemical Journal.	<i>Am. chem. Journ.</i>
American Journal of science	<i>Am. J. of sc.</i>
Society of chemical Industry.	<i>Soc. chem. Ind.</i>
Gazzetta chimica italiana.	<i>Gazz. chim. ital.</i>
Atti della reale Accademia dei Lincei	<i>Lincei.</i>
La riforma chimica	<i>Rif. chim.</i>

540.6
50
ser. 3
v. 35

BULLETIN

DE LA BIBLIOTHÈQUE

UNIVERSITY OF ILLINOIS

SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 DÉCEMBRE 1905.

Présidence de M. LINDET, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. HOLDERER, ingénieur de l'École centrale, 90, rue du Cherche-Midi.

Sont nommés membres non résidents :

M. J. MOLL VON CHARANTE (Jacob), docteur en chimie, Haagweg, 85, à Leide (Hollande).

M. ABOUCHACRA, pharmacien de la Faculté de Constantinople, à Beyrouth (Syrie).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. FRENKEL (Michel), docteur ès-sciences, chimiste, 12, rue de l'Université, à Paris, présenté par MM. LINDET et BÉHAL;

M. PASCALIS, président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 5, rue Chapon, à Paris, présenté par MM. LINDET et BÉHAL;

M. A. MONTEILHET, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur-conseil, 90, boulevard Richard-Lenoir, présenté par MM. FOURNEAU et MOUREU;

M. TARDY (Albert), docteur ès-sciences, 133, boulevard Saint-Michel, présenté par MM. DUPONT et BÉHAL;

M. PÉRARD (Joseph), ingénieur des Arts et Manufactures, licencié ès sciences, 42, rue Saint-Jacques, présenté par MM. A. HALLER et L. BOUVEAULT.

M. LEMAIRE (Jacques), 2, place Voltaire, présenté par MM. DUPONT et BARILLET.

Est proposé pour être membre non résident :

M. BURMANN (Jacques), licencié ès sciences, assistant au laboratoire de chimie de l'Académie de Neuchâtel (Suisse), présenté par MM. RIVIER et BELLENOT.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert;
Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach;
Le Bulletin de la Société industrielle du Nord de la France;
La Pharmacie française (novembre);
Les Annales scientifiques de l'Université de Jassy;
Revista da sociedade scientifica de Sao Paulo;
Les Nouveautés chimiques de 1905.

M. le Président fait à la Société les communications suivantes :

Le Jury international de l'Exposition de Liège a décerné un grand prix à la Société chimique. Ceux de nos membres qui ont consenti à nous confier leurs produits doivent prendre la plus grande part de ce succès.

Le Comité de la classe 87, à l'Exposition internationale de Milan a offert à la Société une somme de 1,500 francs, pour la décharger de tous les frais qu'une nouvelle exposition entraînerait à Milan. Le Conseil a remercié le Comité de la classe 87 et a décidé que la Société présenterait, comme à Liège, une exposition collective de ses produits, à laquelle il invite nos collègues à concourir; nous les prions d'envoyer leur adhésion le plus rapidement possible à M. Béhal.

Ainsi que l'a annoncé le projet de budget, la Société a reçu trois nouvelles souscriptions industrielles :

Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue (ancienne Société A. R. Péchiney et C ^{ie}).....	2.000 fr.
M. A. R. Péchiney, administrateur délégué de cette Compagnie.....	500
Manufacture lyonnaise des matières colorantes, à Lyon.....	500
Précédentes souscriptions.....	11.450
Total.....	14.450

Le Conseil a décidé de consacrer, chaque année, pendant 3 ans, 10 à 12 feuilles, à extraire, dans les formes ordinaires, les articles originaux, publiés dans un certain nombre de journaux de chimie appliquée. La dépense sera imputée sur la somme que les industriels ont généreusement apportée à la Société et ne troublera en rien le budget ordinaire. Nous espérons que cette nouvelle partie du *Bulletin* donnera satisfaction à un grand nombre de nos membres, et nous permettra de recueillir de nouvelles adhésions.

Le catalogue de la Bibliothèque est terminé, grâce à l'activité de notre bibliothécaire, M. Garçon, et il a été remis aujourd'hui même à l'impression.

Le budget prévisionnel est mis aux voix et adopté.

M. LINDET remercie M. Moureu d'avoir bien voulu faire le rapport sur le budget.

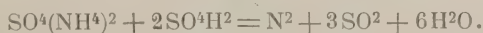
M. CH. MOUREU a fait l'étude de 30 composés acétyléniques au point de vue de la réfraction et de la dispersion moléculaires.

La plupart présentent des exaltations notables. Le corps le plus remarquable qu'il ait rencontré est le diphényldiacétylène $C^6H^5-C\equiv C-C\equiv C-C^6H^5$, dont l'exaltation de la réfraction moléculaire, par rapport à la raie D, est de 12,856 unités.

La loi d'addition se trouve donc gravement en défaut chez les composés acétyléniques.

M. BERTRAND présente une note de M. de Vamossy. D'après les recherches de M. de Vamossy sur les activants du dégagement d'hydrogène dans l'appareil de Marsh, on peut, contrairement à des expériences anciennes de M. A. Gautier, employer aussi bien les sels de cuivre que les sels de platine : les résultats quantitatifs sont les mêmes et tout le métalloïde se retrouve dans l'anneau.

M. DELÉPINE montre que si l'on introduit de la mousse ou des lames de platine dans l'acide sulfurique au cours d'un dosage d'azote suivant la méthode de Kjeldahl, on constate des pertes d'azote. La réaction de destruction est :



Elle se poursuit jusqu'à disparition totale de l'azote, si on chauffe assez longtemps, même si la dose de platine est faible. C'est une

réaction d'allure catalytique, dont il établit le mécanisme : l'acide attaque le platine et forme un sulfate de platine qui décompose le sulfate d'ammonium en régénérant le platine.

L'attaque du platine étant discutée, il a exécuté de nouvelles expériences sur le sujet : il établit que ce métal est attaqué même en l'absence de produits nitreux et que la présence de ceux-ci ne change guère la vitesse de la réaction.

Le sulfate d'ammonium produit des effets retardateurs dont la cause est précisément dans la précipitation de métal signalée plus haut.

M. BERGER a étudié l'action du perchlorure de phosphore sur le β -naphtol il a observé la formation de naphtalènes chloré et bichloré et d'oxyde de β -naphtalène; il a étudié les conditions d'obtention de ces divers produits.

M. BÉHAL présente une note de M. Prud'homme :

M. PRUD'HOMME, en réduisant à froid par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique étendu, l'alizarine, l'anthrapurpurine et la flavopurpurine, précipitées de leur solution dans la soude, a obtenu avec chacune de ces oxyanthraquinones un corps brun, un corps vert et un corps jaune, qu'il considère comme l'oxanthranol, l'hydrooxanthranol et l'oxanthrone correspondants. Ces corps se dissolvent en rouge dans les alcalis caustiques, qui donnent des solutions jaunes ou jaunes brunes avec les produits de réduction plus avancés, l'anthranol, l'anthrone, etc...

La solution ammoniacale, dans le cas de l'alizarine, traitée par un acide au bout d'une huitaine de jours de contact, laisse précipiter un nouveau colorant, qui teint les mordants de fer en bleu, ceux de chrome en prune, etc...

L'anthrapurpurine donne un colorant presque identique. Ces colorants représentent l'alizarinimide et l'anthrapurpurinimide, ou leur isomère.

La désoxyalizarine et la désoxyanthrapurpurine, en solution ammoniacale, donnent naissance, suivant les conditions d'expérience, aux deux isomères possibles.

Avec la flavopurpurine, les résultats sont négatifs.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur la volatilité et la dissociation des carbonates alcalins; par M. Paul LEBEAU.

Les carbonates alcalins possèdent tous ainsi, que nous l'avons démontré antérieurement, une tension de dissociation appréciable au-dessous même de leur point de fusion. Cette dissociation et la volatilité des oxydes alcalins entraîne pour tous ces carbonates une volatilisation apparente qui peut être réalisée assez rapidement de 1000 à 1100°. Depuis nos premières publications sur la dissociation des carbonates alcalins (1), M. Wittorf (2) dans une série d'expériences faites avec un dispositif entièrement différent de celui que nous avons adopté, a reconnu que les carbonates de lithium, de sodium et de potassium se dissociaient nettement de 800 à 900°. Pour les carbonates de césium et de rubidium, il ne se produirait à cette température qu'une volatilisation et, par suite, la dissociation de ces deux carbonates ne serait nullement établie par nos expériences; l'anhydride carbonique provenant uniquement, de l'action de la vapeur de carbonate sur la couverte siliceuse du tube de porcelaine, que nous utilisons dans nos essais.

Pour évaluer la volatilité ou la dissociation des carbonates alcalins, M. Wittorf chauffe un poids déterminé de sel, variant entre 1^{er},5 et 3 gr. dans un creuset de platine. Ce creuset est maintenu entre 800 et 900°. Cette température est obtenue en donnant au creuset une certaine inclinaison à une distance convenable de la flamme d'un brûleur à gaz. On peut craindre, avec un tel dispositif, que les produits de la combustion du gaz du brûleur, ne puissent intervenir et fausser les résultats. En effet, les carbonates alcalins ne peuvent être maintenus en fusion, pendant longtemps, en présence de l'oxygène de l'air et des produits de la combustion du gaz d'éclairage, sans qu'il se produise une attaque sensible des récipients en platine. Dans le cas du carbonate de lithium, cette attaque est même très notable, le creuset se recouvre d'une patine jaune verdâtre et le carbonate se colore également. Les résultats que nous avons obtenus en répétant les

(1) P. LEBEAU, *Comptes rendus*, 1903, t. 136, p. 1256, et t. 137, p. 1255,(2) VON WITTORF, *Zeit. anorg. Ch.*, 1904, t. 39, p. 187.

expériences de M. Wittorf s'écartent d'ailleurs sensiblement de ceux de cet auteur. Nous avons pensé qu'il était nécessaire de faire de nouvelles expériences sur la volatilité des carbonates alcalins en se plaçant dans des conditions de précision plus rigoureuses.

Nous avons chauffé au moyen d'un four électrique à résistance et dans un tube de porcelaine traversé par un courant lent d'anhydride carbonique, des poids connus de carbonates alcalins. Le sel était placé dans une petite nacelle de platine disposée dans la partie centrale du tube de porcelaine, où un couple thermoélectrique permettait de mesurer la température.

Le carbonate était pesé après avoir été préalablement fondu dans un courant de gaz carbonique. Il était ensuite chauffé pendant plusieurs heures à une température donnée puis pesé de nouveau. Nous avons soin de retirer la nacelle avant d'avoir atteint pendant le refroidissement une température inférieure à 100° afin d'éviter la formation d'une petite quantité de bicarbonate. Nous avons obtenus les résultats suivants :

1° Carbonate de lithium.

Poids de carbonate fondu initial.....				1,1984 ^{gr}
Poids après 3 heures de chauffe à 780°				1,1988
— 4 —		à 940°		1,1984
— 2 —		à 1180° - 1200°		1,1986

Le carbonate de lithium qui est le plus dissociable des carbonates alcalins n'est donc pas volatil dans les limites de température entre lesquelles nous avons étudié sa dissociation.

2° Carbonate de sodium.

Poids de carbonate fondu initial.....				1,5592 ^{gr}
Poids après 4 heures de chauffe à 920°				1,5586
— 3 —		à 1115°		1,5588
— 4 —		à 1265°		1,5584

3° Carbonate de potassium.

Poids de carbonate fondu initial.....				2,2276 ^{gr}
Poids après 7 heures de chauffe à 1090°				2,2266
— 4 —		à 1100°		2,2266
— 1 h. 30 m. de chauffe à 1105°				2,2270

4° Carbonate de rubidium.

Poids de carbonate fondu initial.....				1,6828 ^{gr}
Poids après 5 heures de chauffe à 1085°				1,683
— 2 —		à 1100°		1,6826

Pour ces trois derniers carbonates la volatilité peut être considérée comme à peu près nulle, ou tout au moins d'un ordre de grandeur tel qu'elle ne peut gêner en rien la mesure de la dissociation.

5° Carbonate de cæsium.

Poids de carbonate fondu initial.....				2,2544 ^{gr}
Poids après 2 heures de chauffe à 1050°.....				2,2514
— 4 —		à 1110°.....		2,247
— 4 —		à 1200°.....		2,1711

A 1110°, la volatilisation correspond donc à 0.32 0/0 du carbonate initial.

Le carbonate de cæsium seul parmi les carbonates alcalins possède une volatilité appréciable. Il en résulte que les pressions que nous avons observées, surtout au-dessus de 1000° sont certainement supérieures aux tensions de dissociation correspondant aux mêmes températures pour ce carbonate.

La concentration en oxyde du carbonate pendant la dissociation ne peut fournir aucune indication sérieuse par suite de la volatilité de l'oxyde; cependant nous avons reconnu que la dissociation du carbonate de cæsium se produisait nettement en dehors de toute action sur une matière siliceuse au moyen de l'expérience suivante.

Dans l'appareil qui nous a servi à étudier la dissociation nous avons placé dans le tube de porcelaine, un tube en platine fermé à une extrémité et contenant la nacelle de platine dans laquelle se trouvait le carbonate de cæsium. Ce tube de platine d'une longueur de 25 cm. était chauffé près de l'extrémité fermée où était disposé la nacelle, la majeure partie du tube reposant au contraire dans la partie refroidie du tube de porcelaine. La dissociation seule pouvait ici produire un dégagement de gaz carbonique. Il était *a priori*, impossible de la mesurer par suite de la recombinaison de l'anhydride carbonique et de l'oxyde dans les portions les moins chaudes du tube de platine, mais il était permis d'espérer qu'une petite quantité de ce gaz pouvait échapper à la combinaison et être recueillie au moyen de la trompe à mercure. En chauffant ainsi à 720° environ 1 gramme de carbonate de cæsium nous avons pu isoler après 35 minutes 1^{cc},5 de gaz carbonique. A cette température le carbonate de cæsium est encore solide. Au-dessous de la température de fusion de ce sel, alors que sa volatilisation est sensiblement nulle, sa dissociation peut être nettement constatée.

La dissociation partielle des carbonates alcalins au-dessous de

1000° est donc bien, ainsi que nous l'avions indiqué antérieurement, une propriété appartenant à tous ces carbonates.

**N° 2. — Décomposition du sulfate d'ammonium
par l'acide sulfurique à chaud en présence du platine ;
par M. Marcel DELÉPINE.**

J'ai constaté que l'intervention de la mousse de platine pour régulariser l'ébullition de l'acide sulfurique, lors des dosages d'azote suivant la méthode de Kjeldahl, provoque des pertes d'ammoniaque fortes ou même totales, et il m'a semblé qu'il y aurait intérêt à élucider définitivement le mécanisme de cette réaction à laquelle se rattachent mes anciennes expériences sur l'insuffisance de la méthode de Kjeldahl pour doser l'azote dans les chloroplatinates (1).

Ces expériences ont été confirmées par M. W. van Dam lors de recherches plus étendues (2); cet auteur s'est assez volontiers rallié à mon opinion émise très hypothétiquement d'ailleurs, que les chloroplatinates se détruisent par une sorte de déshydrogénation interne telle que :



le chlore étant lui-même fourni par la destruction du chlorure de platine ; mais sans le vérifier, il a toutefois supposé que le noir de platine déposé pendant la réaction jouait un rôle actif ; cette supposition était surtout basée sur ce que les chloraurates ne produisaient aucune perte d'azote et, pourtant, le chlorure d'or est aussi décomposable que le chlorure de platine. Je rappellerai pour mémoire que, si l'on se reporte aux nombreux dosages d'azote qu'a effectués M. W. van Dam dans divers chloroplatinates de bases organiques, on remarque que l'adjonction de sulfate de potassium suivant la modification Günning entraîne de plus fortes pertes d'azote que si l'on emploie l'acide sulfurique seul, ces pertes pouvant même être totales ; elles sont aussi très élevées si l'on doit chauffer longtemps pour détruire la matière organique.

Toutes ces observations s'expliquent par mes nouvelles expériences.

Si, avec de la mousse ou des feuilles de platine, on fait bouillir de l'acide sulfurique contenant du sulfate d'ammonium, on observe

(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, (3), 1895, t. 13, p. 222.

(2) W. VAN DAM, *R. tr. ch. P.-B.* 1895, t. 14, p. 217.

une perte d'azote d'autant plus grande que l'expérience est plus prolongée et, pour une même durée, qu'elle a lieu à une plus haute température, facile à graduer entre 338° et 370° en ajoutant de 0 à 50 0/0 de sulfate de potassium à l'acide sulfurique. Si la dose de sulfate d'ammonium est suffisante, le platine ne change pas notablement de poids; la réaction a donc l'allure des réactions dites *catalytiques*.

L'azote disparaît sous forme de gaz (fait déjà signalé par M. van Dam); il se fait, en même temps, du gaz sulfureux; il est donc naturel de penser que l'hydrogène de l'ammoniaque est brûlé par une partie de l'oxygène de l'acide sulfurique suivant l'équation :



Cette équation a été vérifiée par une double série d'expériences. On introduisait dans l'acide sulfurique (contenant ou non SO^4K^2) additionné de platine une dose connue de sulfate d'ammonium; après la réaction, on évaluait la perte d'azote par différence en dosant l'ammoniaque restante; d'autre part, grâce à un dispositif facile à imaginer, on pouvait, ou bien recueillir l'azote en nature, ou bien diriger le gaz sulfureux formé dans une solution d'iode titrée et, par le calcul d'après l'équation ci-dessus, établir la perte d'azote correspondant à ce gaz. Les résultats concordent bien comme le montrent les chiffres suivants :

N de $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$.	Azote perdu d'après NH^3 restant.	Azote recueilli en nature.	N de $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$.	Azote perdu d'après NH^3 restant.	Azote perdu d'après SO^2 formé.
^{gr} 0,0683	0,0287	0,0274	^{gr} 0,0711	0,0046	0,0044
0,0713	0,0189	0,0193	0,0712	0,0102	0,0102
0,0715	0,0340	0,0342	0,0681	0,0154	0,0160
0,0431	0,0174	0,0179	0,0672	0,0258	0,0263
0,0716	0,0559	0,0539			

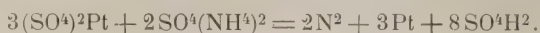
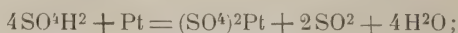
Pour fixer les idées sur la vitesse de cette destruction, j'indiquerai qu'en 1 heure 0^{gr},03 de mousse de platine, provenant de la calcination du chloroplatinate d'aniline, ont provoqué la perte de 0^{gr},008 d'azote dans un milieu formé de 30 cc. SO^4H^2 , 20 gr. SO^4K^2 et 0^{gr},30 de $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$; sans addition de sulfate potassique la perte est 5 à 10 fois moindre dans le même temps.

On peut chercher à expliquer les phénomènes précédents de deux façons :

1° L'acide sulfurique chaud au contact du platine se scinde en

$O + H^2O + SO^2$ comme à plus haute température ; l'oxygène ne se dégage pas, mais brûle l'hydrogène de l'aminonhique (1) ;

2° L'acide sulfurique attaque le platine et forme un sulfate que le sel ammoniacal détruit en régénérant le platine :



Le second processus est le vrai. On peut le prouver : l'acide sulfurique attaque, à la vitesse près, le platine comme l'argent ; la solution colorée obtenue laisse déposer la majeure partie de son platine si on la chauffe avec du sulfate d'ammonium. On a encore une preuve indirecte en ce que les mousses d'or et d'iridium qui ne sont pas attaquées par l'acide sulfurique ne causent aucune perte d'azote si on les substitue au platine.

En résumé, le platine provoque la destruction du sulfate d'ammonium par l'acide sulfurique bouillant et ne doit jamais être utilisé dans la méthode de Kjeldahl. Cette destruction a lieu grâce à la dissolution momentanée du platine. L'attaque du platine par l'acide sulfurique étant un fait controversé ou diversement interprété je l'étudie spécialement dans l'article ci-dessous.

(Travail fait au Collège de France, au laboratoire de M. Berthelot.)

N° 3. — Sur la dissolution du platine par l'acide sulfurique ; par M. Marcel DELÉPINE.

Si l'on consulte les manuels, traités ou dictionnaires de chimie sur les propriétés de l'acide sulfurique vis-à-vis du platine, il est bien difficile de se faire une opinion. Sur 21 ouvrages français et allemands dont le plus ancien date de 1880, cinq indiquent que le platine s'attaque un peu ou lentement par l'acide sulfurique à chaud, sept, qu'il est inattaqué et neuf, qu'il ne l'est que par un acide nitreux. Ces opinions divergentes ont, sans doute, pour origine unique les mémoires que Scheurer-Kestner a consacrés à cette question.

(1) L'opinion que l'acide sulfurique bouillant se scinde au contact du platine en $O + H^2O + SO^2$ a été présentée comme interprétation de cette expérience de Redwood [*Pharm. Journ.*, (2). 1863-1864, t. 5, p. 601] que la distillation de l'acide sulfurique dans une cornue de platine donne un acide légèrement affaibli ($d = 1,842$ au lieu de 1,843) et à odeur sulfureuse. Or, comme Redwood avait ajouté du sulfate d'ammonium avant de distiller, son observation découle des faits que je signale et que j'interprète dans le paragraphe 2°. En opérant dans le verre, Redwood n'avait pas constaté ces phénomènes.

Après avoir indiqué que les appareils industriels en platine servant à concentrer l'acide sulfurique sont corrodés dans toutes leurs parties, d'autant plus que la concentration de l'acide est poussée plus loin (1), Scheurer-Kestner revint sur le sujet et annonça que la dissolution du platine était liée à la présence de produits nitreux ; un acide pur qui en est exempt n'attaque pas le platine (2).

Récemment, M. Conroy (3) a effectué de nouvelles expériences en chauffant des feuilles de platine dans de l'acide sulfurique vers 250-280° et il a complètement infirmé les conclusions de Scheurer-Kestner. A ces températures qui sont celles de l'acide dans les alambics en cours d'œuvre, le platine est toujours attaqué ; diverses substances influencent la marche de l'attaque : l'acide azoteux et surtout l'acide arsénieux auraient une action retardatrice ; la plupart des autres matières pouvant se rencontrer dans les acides industriels, SO_4Pb , SO_4Fe , NaCl , $\text{SO}_4(\text{NH}_4)^2$, etc., ont des actions faiblement accélératrices ou nulles.

Mes expériences sur la décomposition du sulfate d'ammonium (voir plus haut) m'ont conduit à compléter ces recherches entre le point d'ébullition de l'acide sulfurique pur (338°) et celui de l'acide plus ou moins chargé de sulfate de potassium ; j'ai rapporté les résultats non au volume d'acide employé, mais d'une façon uniforme à une attaque d'une heure sur une surface d'un décimètre carré (50 cq. pour chaque face d'une lame plate) ; cette évaluation seule est logique, car il est évident que l'attaque doit être proportionnelle à la surface ; je dois avertir que d'une expérience à l'autre le résultat peut varier assez fortement selon le rythme de l'ébullition qu'il est impossible de régulariser. Les lames utilisées avaient de 10 à 20 μ d'épaisseur ; elles avaient été prises dans le commerce ; au cours des divers essais elles perdirent plus de la moitié de leur poids et devinrent fragiles.

L'attaque d'une lame de platine dans une capsule de porcelaine ou de platine n'a lieu que dans des proportions très minimes ; mais si l'on vient à verser mêmes lame et acide dans un ballon et si l'on fait bouillir, on voit, au bout d'une demi-heure, l'acide jaunir ; la teinte s'accroît au point de devenir rouge ocracé. Dans ces conditions, un décimètre carré perd environ 0^{gr},01 par heure (0^{gr},008 à 0^{gr},012) ; si l'attaque était uniforme la diminution

(1) SCHEURER-KESTNER, *Bull. Soc. chim.* (2), 1875, t. 24, p. 501 ; *ibid* 1878, t. 30, p. 28 ; *C.-R. Ac. Sc.*, t. 86, p. 1082.

(2) SCHEURER-KESTNER, *C. R. Ac. Sc.*, 1880, t. 91, p. 59.

(3) J. T. CONROY, *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1903, t. 22, p. 465.

d'épaisseur sur chaque face serait de l'ordre de $0,05\mu$; en réalité, le métal se ronge inégalement et prend un aspect moiré. La différence d'action, suivant que l'on opère en vase largement ouvert comme une capsule ou à col comme un ballon est due uniquement à la température qui n'atteint que $250-270^{\circ}$ environ dans le premier cas parce que l'acide s'évapore très activement, alors qu'elle est de 338° dans le second où l'évaporation est très faible.

L'influence de la température est, en effet, considérable. A $350-355^{\circ}$ (point d'ébullition de SO^4H^2 , 50 gr. + SO^4K^2 , 10 gr.), la perte de poids atteint $0^{\text{gr}},04-0^{\text{gr}},05$ et à $365-370^{\circ}$ (point d'ébullition de SO^4H^2 , 50 gr. + SO^4K^2 , 20 gr.), elle atteint $0^{\text{gr}},12-0^{\text{gr}},13$. Dans ce dernier cas, avec un décimètre carré de surface attaquable, il suffit de quelques minutes d'ébullition pour que l'acide jaunisse.

Ces résultats ont été obtenus avec l'acide pur du commerce sans action sur le sulfate ferreux, lequel, employé comme le montre M. Berthelot à son cours, décèle nettement de $1/50000$ à $1/100000$ de composés nitreux ; mais un tel acide réagit sur le sulfate de brucine en attestant quelques millièmes de ces composés (1). Cette dose me paraît insuffisante pour expliquer la dissolution du platine par un mécanisme catalytique et, pour lever tout doute à cet égard, j'ai entrepris des recherches spéciales.

J'ai d'abord privé l'acide de ses produits nitreux en le diluant à 1,4 de densité et reconcentrant et cela à deux reprises ; suivant Fresenius, cette manipulation est suffisante ; et, en fait, l'acide ainsi dilué et bouilli, additionné de sulfate de brucine n'a pas présenté de teinte rose ou a présenté une teinte si faible que l'addition d'un dix-millionième d'acide azotique l'a rendue incomparablement plus visible. Or, cet acide pratiquement exempt de produits nitreux attaque le platine exactement comme l'acide primitif ($0^{\text{gr}},008$) ; enrichi successivement de $1/50000$, $1/25000$, $1/10000$, $1/1000$ d'acide nitrique, il a occasionné des pertes de platine respectivement égales à $0^{\text{gr}},0075$, $0^{\text{gr}},0118$, $0^{\text{gr}},0083$, $0^{\text{gr}},0080$. Si les produits nitreux jouaient un rôle fermentaire, comme le pensait Scheurer-Kestner, on aurait dû observer des pertes croissant avec leur proportion. De même, en ajoutant un excès d'acide nitrique aux mélanges contenant du sulfate de potassium, on n'a pas changé la vitesse d'attaque ($0^{\text{gr}},133$ au lieu de $0^{\text{gr}},133$ et $0^{\text{gr}},124$).

(1) Une solution sulfurique de sulfate de brucine ($0^{\text{gr}},20$ 0/0) est un réactif très sensible des acides nitreux et nitrique. Une goutte d'eau à $1/1.000.000$ d'acide azotique posée sur cette solution se colore vivement en rouge à sa périphérie. 2 cc. mêlés à 1 cc. de l'eau de Paris donnent une coloration rouge-groseille qui passe au jaune vif dans les 24 heures.

(2) *Traité d'analyse chimique qualitative*, 10^e édition française, p. 376.

Par contre, le sulfate d'ammonium exerce parfaitement l'action retardatrice signalée par Scheurer-Kestner; M. Conroy a trouvé ce sel sans action spéciale, mais il a opéré vers 250° et son acide s'était trop peu enrichi en platine, par suite d'un temps de chauffage insuffisant, pour qu'il put constater les effets retardateurs. Ces effets à 338° sont tels qu'après une légère dissolution, le métal ne change pour ainsi dire pas de poids (1) tant qu'il y a encore quelques milligrammes d'ammoniaque pour 30 cc. d'acide, puis la dissolution reprend son cours habituel; tout cela s'explique facilement par l'expérience suivante: si à une solution sulfurique de platine on ajoute du sulfate d'ammonium et fait bouillir, le métal (et non un noir) se précipite presque intégralement sous forme de mousse, restriction faite de phénomènes spéciaux dus à la formation de solutions de propriétés différentes et que j'étudierai peut-être plus tard. Ce métal précipité se déposant à la surface des lames lorsqu'elles sont présentes, exerce alors son action décomposante sur le sulfate d'ammonium sans que le métal compact soit sensiblement atteint.

Quand on opère en présence du sulfate de potassium, on observe aussi l'effet retardateur, mais non un arrêt total comme avec l'acide seul. Ainsi avec 20 gr. $\text{SO}_4\text{K}_2 + 50^{\text{gr}} \text{SO}_4\text{H}_2$, les pertes de platine ont été successivement par heure, en présence d'un peu de sulfate d'ammonium, $0^{\text{gr}},0230$, $0^{\text{gr}},0210$, $0^{\text{gr}},0175$, $0^{\text{gr}},0406$, $0^{\text{gr}},0901$ au lieu de $0^{\text{gr}},13$. Ces expériences infirment aussi la nécessité de la présence des produits nitreux, le sulfate d'ammonium paraissant le réactif le plus apte à les détruire (2).

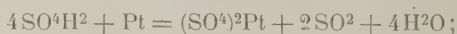
Si au lieu de platine compact en lames, on prend de la mousse, on peut la dissoudre totalement. Un gramme de mousses provenant de la calcination au rouge des chloroplatinates d'aniline, de quinine et d'ammoniaque a perdu respectivement dans l'acide sulfurique bouillant, au cours de la première heure, $0^{\text{gr}},06$, $0^{\text{gr}},033$ et $0^{\text{gr}},033$. Si l'on compare ces résultats à ceux que fournissent les lames de platine, on se rend compte que la surface d'attaque d'un gramme des deux dernières mousses calcinées ne dépasse guère 3 à 4 décimètres carrés; on peut, dès lors, se les figurer de deux

(1) Parfois il augmente même, par suite du dépôt d'un peu de platine provenant de la solution.

(2) Il n'est pas absolument certain que les derniers millièmes soient détruits lorsqu'on distille l'acide avec quelques millièmes de sulfate d'ammonium, du moins d'après une opération que j'ai effectuée: distillat et résidu coloraient le sulfate de brucine; il resterait à savoir si la faible coloration observée est bien due à l'acide nitrique.

façons extrêmes : comme une surface continue repliée suffisamment ou bien comme un amas de petites billes ; dans le premier cas on aurait une lame de $2\ \mu$ d'épaisseur environ ; dans le second le gramme se composerait de 170 millions de sphères de $8\ \mu$ de diamètre. Ces valeurs ne sont évidemment que des approximations grossières déduites de l'action de l'acide sulfurique, mais elles nous conduisent à penser que réciproquement, une lame de platine assez mince pourra peut-être remplir le rôle catalytique des mousses dont l'épaisseur figurée est relativement considérable. Effectivement, des feuilles de platine du commerce épaisses de $0,16\ \mu$ en moyenne, légèrement pelotonnées, enflamment l'hydrogène, changent à la température ordinaire la solution d'aldéhyde formique en anhydride carbonique, font la lampe sans flamme avec les vapeurs organiques, l'ammoniaque, etc., presque aussi bien et plus commodément que la mousse.

Quant à la réaction d'attaque, elle est sensiblement :



il se fait un sel platinique facile à reconnaître par addition de chlorure de potassium aux solutions sulfuriques étendues d'un volume d'eau ; la liqueur se décolore et ne laisse déposer que des octaèdres. Toutefois, la récolte de SO^2 comparée à la perte de platine laisse supposer qu'il se dissout un peu plus de platine (1/20) que ne le comporte la formule ci-dessus.

(Travail fait au Collège de France, au laboratoire de M. Berthelot).

N° 4. — Sur la composition de la gélatine bichromatée, insolubilisée spontanément dans l'obscurité ; par MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ.

Dans une étude précédente, nous avons déterminé la composition de la gélatine imprégnée de bichromate de potassium et insolubilisée par la lumière (1).

La présente étude a eu pour objet de déterminer la composition de la gélatine bichromatée insolubilisée spontanément dans l'obscurité.

Nous avons envisagé les deux cas suivants :

- a) Insolubilisation produite lentement à la température ordinaire ;
- b) Insolubilisation produite rapidement à la température de 120° .

(1 *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. 29, p. 1085.

Dans les deux cas, la gélatine étendue sur verre en couche mince, dans des conditions comparables à celles indiquées dans notre précédente étude, a été traitée par une solution de bichromate de potassium à 3 0/0.

En suivant chaque jour la marche de l'insolubilisation, il arrive un moment où la gélatine supporte sans fondre des traitements répétés par de l'eau à 80°. C'est alors que la gélatine insolubilisée est soumise à l'analyse. Dans ce but, la gélatine est détachée des verres par râclage, puis lavée par décantation à l'eau froide d'abord, ensuite à l'eau à 80° jusqu'à ce qu'elle soit complètement incolore. Dans le cas de l'insolubilisation à la température ordinaire, la gélatine se décolore totalement.

Dans les expériences faites à 120°, la gélatine conserve après lavage, l'aspect qu'elle présente lorsqu'elle a été insolubilisée par la lumière. Les dosages ont eu lieu comme nous l'avons indiqué.

Voici les résultats de ces analyses rapportés à 100 gr. de gélatine sèche.

MODE DE PRODUCTION de l'insolubilisation dans l'obscurité.	ACIDE chromique extrait par l'am- moniaque, calculé CrO ³ .	SESQUIOXYDE de chrome non extrait par l'am- moniaque.	SESQUIOXYDE de chrome total.	CENDRES.	GÉLATINE.
<i>A la température ordinaire.</i>					
Après 1 mois.....	néant	0.67	0.67	1.19	98.13
Après 2 mois.....	néant	0.93	0.93	0.46	98.59
Après 4 mois 1/2.....	néant	1.45	1.45	0.22	98.61
<i>A la température de 120°.</i>					
Après 1 jour.....	0.34	8.68	9.11	0.06	90.71
Après 6 jours.....	2.72	20.59	22.7	0.1	76.58

Nous avons examiné comparativement l'insolubilisation de la gélatine étendue d'une part sur plaques de verre, d'autre part sur papier gélatiné. Nous avons pu constater, par des traitements à l'eau chaude, que l'insolubilisation sur papier suit à peu près la même marche (toutefois avec une rapidité un peu plus grande) que sur verre. Les analyses ne sauraient donner des résultats précis dans le cas du papier, à cause de l'impossibilité d'isoler complètement la couche de son support, aussi nous sommes-nous bornés à retenir les résultats obtenus sur verre.

Ces résultats montrent que la gélatine bichromatée insolubilisée

spontanément dans l'obscurité ne renferme qu'une très faible quantité de sesquioxyde de chrome comparativement à celle insolubilisée par la lumière. Cette quantité ne croît que lentement avec le temps, puisqu'elle est de 0,67 après 1 mois et seulement de 1,15 0/0 après 4 mois 1/2, tandis que quelques heures d'exposition à la lumière suffisent pour élever cette teneur au-dessus de 5 0/0. En outre la gélatine insolubilisée spontanément même après 4 mois 1/2, ne résiste pas complètement à l'action de l'eau bouillante.

Par contre, la gélatine insolubilisée à 120° résiste complètement à l'action de l'eau bouillante, mais elle est désorganisée partiellement, car elle se réduit en fragments très fins qui passent facilement à travers les filtres dans les traitements par l'eau chaude.

Dans la gélatine ainsi traitée, comme dans celle insolubilisée par la lumière, il y a sans doute une partie du sesquioxyde de chrome qui ne participe pas à l'insolubilisation et qui provient de la réduction directe du bichromate par la matière organique.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Recherches sur la digestion de l'inuline ; H. BIERRY (*C. R. Soc. de biol.*, 29 juillet 1905, p. 256). — On a démontré l'existence de l'inulase, diastase capable d'hydrolyser l'inuline, dans les tubercules des topinambours en voie de germination et chez quelques moisissures, telles que l'*Aspergillus niger* et le *Penicillium glaucum*. — Les recherches faites pour trouver cette diastase chez les animaux supérieurs soit dans les macérations d'organes divers, soit dans les liquides et sucs naturels, sont restées sans résultat, quelques variées qu'aient été les conditions d'observation.

M. H. Bierry en conclut que la digestion de l'inuline se fait dans l'estomac et qu'elle y est due, non à l'action d'une diastase, mais à celle de l'acide du suc gastrique.

ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 DÉCEMBRE 1905.

Présidence de M. LINDET, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. FRENKEL (Michel), docteur ès-sciences, chimiste, 12, rue de l'Université, à Paris;

M. PASCALIS, président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 5, rue Chapon, à Paris;

M. A. MONTEILHET, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur-conseil, 90, boulevard Richard-Lenoir;

M. TARDY (Albert), docteur ès-sciences, 133, boulevard Saint-Michel;

M. PÉRARD (Joseph), ingénieur des Arts et Manufactures, licencié ès-sciences, 42, rue Saint-Jacques;

M. LEMAIRE (Jacques), 2, place Voltaire.

Est nommé membre non résident :

M. BURMANN (Jacques), licencié ès-sciences, assistant au laboratoire de chimie de l'Académie de Neuchâtel (Suisse).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. DUPREZ (Roger), sous-chef de travaux à l'École de physique et de chimie, présenté par MM. COPAUX et KLING;

M. BOURDET (Louis), pharmacien de 1^{re} classe, interne à l'Asile clinique, 1, rue Cabanis, présenté par MM. ETARD et LINDET;

M. DUJARDIN, constructeur d'instruments de précision, 24, rue Pavée (IV^e), présenté par MM. Armand GAUTIER et LINDET;

M. LEFRANC, fabricant de couleurs, 18, rue de Valois, présenté par MM. LINDET et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. PICHON (Paul), pharmacien, 8, rue d'Arras, à Saint-Omer (Pas-de-Calais), présenté par MM. LINDET et BÉHAL;

M. BIAIS (A.), docteur en médecine et en pharmacie, professeur à l'École de médecine de Limoges, présenté par MM. LINDET et BÉHAL;

M. MARCELET, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier, présenté par MM. ASTRE et IMBERT;

M. BONET AMIGO (Miguel), docteur ès-sciences, professeur de chimie organique à l'Université de Barcelone, pasaje del Reloy, 3-2°, Barcelona (Espagne), présenté par MM. Eduardo VITORIA et J. HAMONET;

M. GARDINIER (Raoul), professeur à l'École de Roches, à Verneuil (Eure), présenté par MM. VERNEUIL et CHABRIÉ;

M. HERBET, industriel, 18, rue de la Pépinière, présenté par MM. LIVACHE et LINDET.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

Un livre intitulé : *Notice sur les instruments de précision appliqués à l'ornologie : alcools, eaux-de-vie, vinaigres, pomologie, brasserie*, par M. Dujardin, successeur de Salleron.

M. A. GAUTIER, en son nom et celui de son collaborateur M. Marcel Delépine, fait hommage à la Société de la 3^e édition de son *Cours de chimie organique* qui vient de paraître.

M. GAUTIER, à propos du procès-verbal regrette de n'avoir pu assister à la séance du 8 décembre où M. Bertrand a présenté au nom de M. de Vamossy une note relative à l'influence des sels de cuivre versés dans l'appareil de Marsh. Suivant lui, ils n'empêcheraient pas le départ complet de l'arsenic. M. Gautier attendra que cette note soit au *Bulletin*, pour répondre, s'il y a lieu, mais il maintient d'ores et déjà ses résultats de 1875.

M. COPAUX communique le résultat de ses recherches sur les propriétés physiques du nickel et du cobalt purs.

M. NÖLTING a étudié les diaminoanthraquinones et montre que jusqu'ici les produits désignés sous les noms d' α , β et γ -dinitroanthraquinones sont constitués par des mélanges.

M. FOURNIER a préparé les anhydrides des acides propionique, butyrique et isopropylacétique en faisant agir le chlorure d'acétyle sur ces acides à des températures comprises entre 120 et 155°.

L'acide isopropylacétique, employé à ces recherches a été obtenu par la fixation du gaz carbonique sur le chlorure d'isobutylmagnésium, suivant la méthode indiquée par M. Grignard.

L'auteur a étudié l'action des chlorures d'isobutyl- et d'isoamylmagnésium sur les anhydrides précédents refroidis à -20° ; la réaction ne fournit qu'une proportion très faible d'alcool tertiaire et donne au contraire une quantité assez forte de cétone. Il a ainsi isolé :

L'éthylisobutylcétone (semi-carbazone fusible à 150°);

La propylisobutylcétone (semi-carbazone, fus. à $123-124^{\circ}$ et qui avait été déjà préparée par M. Bouveault);

La propylisoamylcétone (semi-carbazone fus. à $71-72^{\circ}$);

La diisobutylcétone (semi-carbazone fus. à 119°).

M. HALLER présente une note de M. L. Barthe sur l'action du bromure d'éthylène sur le cyanacétate d'éthyle sodé.

M. BÉHAL présente une note de MM. Chuit et Bölsing intitulée : *Nouvelles coumarines et quelques-uns de leurs dérivés.*

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 24 NOVEMBRE 1905.

Présidence de M. HUGOUNENQ.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

MM. L. HUGOUNENQ et A. MOREL ont préparé une grande quantité d'hématogène de l'œuf de poule par le procédé de Bunge, et ont soumis la substance à une étude méthodique comportant une analyse élémentaire complète et des expériences instituées pour hydrolyser la matière par l'action de l'acide sulfurique au tiers, à l'ébullition pendant quinze heures.

Il résulte de ces recherches que :

1° L'hématogène ne donne pas de corps purique ni d'hydrate

de carbone : c'est un nucléo-protéide et non une nucléo-albumine ;

2° On peut le dédoubler par hydratation en acides amidés (30 0/0 de l'azote total, dont 18 pour les acides mono et 11 pour les composés diamidés) et en un pigment ferrugineux contenant, à côté du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, une petite quantité de phosphore.

Ce pigment ressemble beaucoup, par sa composition et ses propriétés, aux pigments obtenus par MM. Hugounenq et Morel en oxydant l'hématine par le persulfate d'ammoniaque alcalin.

On doit regarder cette matière colorante comme une hématine embryonnaire, non encore différenciée complètement.

M. HUGOUNENQ a étudié les produits de dédoublement de la vitelline. La vitelline a été retirée de l'œuf de poule en coagulant ce dernier et dégraissant le jaune par des traitements répétés à l'éther de pétrole et à l'éther ordinaire.

Il a opéré sur un kilogramme de vitelline qu'il a attaquée par neuf kilogrammes d'acide sulfurique à 33 0/0 pendant seize heures au réfrigérant ascendant. Du produit de la réaction, fortement coloré en noir, il a isolé les acides diamidés à l'aide de l'acide phosphotungstique ; il les a ensuite séparés par la méthode de Kossel et Kutscher.

Les acides monoamidés ont été évaporés pour séparer la tyrosine et la majeure partie de la leucine ; puis, le résidu a été éthérifié et les éthers obtenus soumis à un fractionnement méthodique sous 1 cm. de pression. La saponification des éthers a été réalisée par la baryte. M. Hugounenq a isolé les divers produits par de nombreuses cristallisations.

Finalement, il a obtenu : de l'arginine (1 0/0), de l'histidine (2,2 0/0), de la lysine (1,2 0/0), de la tyrosine, de très petites quantités de glycocolle, d'alanine et d'acide pyrrolidine-carbonique ; de la leucine droite, de la phénylalanine, des acides aspartique et glutamique et une proportion assez élevée d'acide aminovalérique. Ces divers composés paraissent accompagnés d'une petite quantité de sérine et d'un corps inconnu précipitable par l'acide phosphotungstique et donnant un picrate en prismes volumineux, fusibles à 95°.

Il est à remarquer qu'à la fin des cristallisations fractionnées, les eaux mères abandonnent des résidus sirupeux ou résineux incristallisables directement ou à l'état de sels de cuivre, de zinc ou de

baryte. Ces résidus, soumis pendant trente heures à l'action de l'acide sulfurique à 33 0/0 bouillant, se transforment en donnant une nouvelle quantité d'acides amidés cristallisables, parmi lesquels il est facile de distinguer et d'isoler la phénylalanine.

Il est probable que les produits incristallisables sont constitués par des corps voisins des glucoprotéines de Schützenberger ou des peptides de E. Fischer.

Société chimique de Paris. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1905.

Présidence de M. DE FORCRAND.

MM. MASSOL et GUILLOT font une communication sur les états allotropiques de l'antimoine.

Les auteurs se sont proposé d'étudier quelques-unes des propriétés physiques et chimiques des diverses variétés d'antimoine.

Ils ont déterminé la densité, la chaleur spécifique, et la chaleur de dissolution dans l'eau régale d'un certain nombre d'échantillons:

1° Antimoine ordinaire cristallisé;

2° Antimoine déposé par l'électrolyse des solutions étendues de chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique à l'aide de quelques éléments Daniell (échantillons divers);

3° Antimoine déposé des mêmes solutions par un courant énergétique (110 volts sous 10 ampères); antimoine noir pulvérulent amorphe;

4° Antimoine précipité par le zinc ou l'étain des mêmes solutions à diverses températures.

Ils ont constaté:

1° Que, quel que soit leur mode d'obtention, tous les échantillons ayant une texture compacte ou cristalline ont une densité entre 6,3 et 6,5;

2° Que la chaleur spécifique des mêmes échantillons est sensiblement constante; elle a varié seulement C. 0,050 à 0,052; tandis que les divers échantillons d'antimoine amorphe noir pulvérulent ont donné de 0,070 à 0,075;

3° Que la chaleur de dissolution dans l'eau régale a varié de $51^{\text{Cal}},5$ à $53^{\text{Cal}},5$ ($\text{Sb} = 120 \text{ gr.}$) pour les échantillons compacts ou cristallins, tandis qu'elle n'a été que de 34 à 38 Calories pour les antimoine amorphes noirs pulvérulents obtenus soit par électrolyse, soit par précipitation au moyen du zinc ou de l'étain.

Les auteurs continuent leur étude.

MM. J. VILLE et E. DERRIEN décrivent un nouveau procédé de recherche du fluor dans les substances alimentaires. Ce procédé très simple et très rapide, en même temps que très sensible, est basé sur le fait, déjà signalé par ces auteurs, de la modification que le fluorure de sodium imprime au spectre d'absorption de la méthémoglobine. Cette modification, très simple et très facile à observer se produit avec les différents composés fluorés (fluorures, fluoborates, fluosilicates alcalins), que l'on emploie comme antiseptiques pour la conservation des substances alimentaires. Les auteurs indiquent les conditions d'expérience à remplir pour l'application de cette méthode à la recherche du fluor dans les vins, les bières, les laits, les beurres, les graisses, les viandes.

M. LAGATU commente la classification et la nomenclature des terres arables dont il a publié l'exposé dans les comptes rendus de l'Académie (6 mars, 15 mai, 7 août 1905). Il fait ressortir le côté conventionnel des opérations de l'analyse dite *physico-chimique* des terres arables. Un point essentiel de sa classification analytique réside dans la subdivision : 1° Désagrégation des roches ; 2° Constitution mécanique de la terre fine ; 3° Séparations chimiques usuelles. De là trois classifications, et par suite trois nomenclatures distinctes. Une représentation graphique (voir *Comptes Rendus*) permet d'envisager tous les cas possibles et d'en présenter la classification. L'analyse, une fois effectuée, la place dans la classification et la dénomination du type de terre étant établies d'après ces indications, le rôle du chimiste est terminé ; c'est ensuite à l'agronome à en déduire, pour la technique agricole, les conséquences qui en découlent : problème beaucoup plus complexe, dont le chimiste ne saurait espérer trouver la solution véritable dans la consultation rapide d'un précis ou d'un traité de chimie agricole : il faut être du métier. Au reste, on n'aboutit jamais qu'à des probabilités, la culture en grand pouvant seule apporter des certitudes.

M. E. BAUD montre que le développement d'algues gélatineuses microscopiques dans les salins, peut modifier la nature du sel obtenu.

La matière gélatineuse de ces algues qui est un hydrate de carbone précipitable par l'alcool et analogue à la gélose, en se répandant dans l'eau, la rend visqueuse.

Par suite de cette viscosité, les trémies se développeront davantage à la surface avant de tomber et seront moins compactes que si elles se développaient au fond sous la pression de l'eau surnageante.

De plus, l'eau sera moins agitée et les cristaux grossiront davantage.

Enfin les lamelles cristallines, en se juxtaposant pour former des trémies retiendront entre elles d'autant plus d'eau-mère que celle-ci sera plus visqueuse.

On obtiendra donc du sel léger, c'est-à-dire en trémies volumineuses et déliquescentes. Si l'on analyse ce sel avant et après essorage entre des feuilles de papier à filtrer, on trouve que le liquide enlevé par l'essorage a sensiblement la composition de l'eau-mère dans laquelle le sel s'est déposé.

La plus grande partie des sels magnésiens que contiennent les sels légers se trouve donc dans l'eau-mère interposée et non dans le cristal lui-même.

Si l'eau, au contraire, n'est pas visqueuse, le sel obtenu sera lourd, c'est-à-dire en trémies petites, compactes et s'essorant facilement.

C'est celui qui a la plus grande valeur et qui convient le mieux à la mouture. On aura donc intérêt à empêcher le développement des algues dans les salins.

M. GIRAN a commencé une étude des sulfures de phosphore dont il communique les premiers résultats. Deux méthodes ont été employées :

1° *Étude des points de fusion des mélanges de soufre et de phosphore.* — Ces mélanges sont définis par la proportion de soufre que contient chacun d'eux ; ils sont renfermés dans de petits tubes scellés et chauffés à 200° environ de façon à provoquer la combinaison des deux métalloïdes. Après solidification, on détermine la température de fusion qui est celle où disparaît le dernier cristal. La courbe représentative des résultats présente un maximum très net au point dont la composition correspond à P^4S^3 , indiquant par là l'existence de ce sulfure comme composé défini. Il y a aussi deux minima aux températures de $-40^\circ \left(\frac{S}{P+S} = 0,325 \right)$

et de $+46^\circ \left(\frac{S}{P+S} = 0,50 \right)$; ce sont deux points d'eutexie.

2° *Mesure de la chaleur de combustion.* — Le sesquisulfure de phosphore a été brûlé dans la bombe calorimétrique. Après l'expérience, on dose le poids du soufre transformé en SO^2 ; le reste est à l'état de SO^3 . On en déduit que :



Ces résultats contribuent aussi à faire considérer le sesquisulfure de phosphore comme un composé défini.

MÉMOIRES PRÉSENTÉES A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 5. — Sur l'emploi du platine et du cuivre comme activateurs dans l'appareil de Marsh; par M. ZOLTAN de VAMOSSY.

M. A. Gautier dans son mémoire sur la recherche et le dosage de l'arsenic (1) dans les matières animales prévient les experts des graves erreurs qu'ils peuvent commettre en se servant du cuivre, au lieu du platine, comme activateur du dégagement de l'hydrogène dans l'appareil de Marsh. Il appuie son opinion sur une série d'expériences dont aucune ne donne de résultats satisfaisants, au point de vue de l'analyse quantitative: le cuivre retient un quart et même un tiers de l'arsenic introduit dans l'appareil. Personne n'osait plus depuis se servir du cuivre dans la recherche de l'arsenic, lorsque MM. C. Mai et H. Hurt (2) publièrent des expériences dont les résultats étaient de nature à ébranler l'affirmation de M. A. Gautier.

Ces auteurs, cherchant le meilleur activateur pour le dégagement de l'hydrogène, ont trouvé que c'était le cuivre; ils employaient 6-10 gouttes d'une solution à 1 0/0 de sulfate de cuivre, et arrivaient ainsi à obtenir un anneau net avec 0,01 de milligramme d'acide arsénieux et un anneau faible, mais bien visible avec 0,001 de milligramme en suivant toutes les indications d'ailleurs prescrites par M. G. Bertrand.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1876 (5^e série), t. 8.

(2) Die Wasserstoffentwicklung beim Arsennachweis (*Zeit. f. anal. Chem.*, 1904, p. 537).

Ces faits pouvaient n'être qu'en apparence contradictoires avec les résultats de M. A. Gautier, et, théoriquement les auteurs pouvaient avoir raison de part et d'autre.

Supposons que l'arséniure de cuivre, qui se forme selon M. A. Gautier dans le flacon à dégagement et empêche la volatilisation de l'arsenic, se trouve, à une dilution énorme, tellement dissocié que sa décomposition se produise facilement; une très petite quantité d'arsenic (1/1000, 1/100 milligr.) peut alors aisément se volatiliser, en donnant de l'hydrogène arsénié. — Au contraire en présence d'une plus grande quantité d'arsenic, la concentration étant plus forte, la combinaison cupro-arsénicale se précipite et ne se décompose plus ensuite qu'avec beaucoup de temps et de difficulté. La partie de l'arsenic fixée au cuivre semble alors perdue pour l'analyse.

C'est avec la répétition des expériences de MM. Mai et Hurt, que j'ai commencé mes recherches; je réussis également à obtenir un anneau avec 1 millième de milligramme d'arsenic; que j'employasse le cuivre ou le platine, les deux anneaux ne présentaient pas entre eux la moindre différence.

Il est à remarquer que j'ai suivi dans mes expériences les indications données par M. G. Bertrand (1), et modifiées pour le dosage des milligrammes et centigrammes par M. Bertrand et moi (2). En renvoyant à ces publications il est superflu de décrire l'appareil et la méthode d'expérience.

Au début, quand j'employais un tube de verre d'un millimètre de diamètre intérieur et que je chauffais sur 10 à 20 centimètres de longueur, les résultats étaient également très faux avec le platine ou le cuivre.

Aussitôt que j'ai porté la partie chauffée du tube à 40 centimètres ou, en gardant le chauffage de 20 cc., que j'ai pris un tube de 2 mm., j'ai obtenu de bons résultats avec n'importe lequel des deux activateurs.

Voici les expériences :

Quantités de As introduit dans l'appareil (3). gr.	Quantité de CuSO_4 employé.	Poids de l'anneau. gr.	Erreur.
0,00496	10 gouttes 1 ‰	0,0049	1.5 ‰
0,01986	45 — 10	0,0193	2.8
0,0849	3 — 10	0,0849	0.0

(1) *Ann. de l'Institut. Pasteur*, août 1902; *ibid.*, janvier 1903; *Ann. Chim. Phys.*, juin 1903.

(2) Cette méthode paraîtra prochainement dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

(3) Calculées d'après les poids d'acide arsénieux pesés et transformés en

D'après ces expériences, je ne suis pas d'accord avec M. A. Gautier en ce qui concerne l'usage du cuivre comme activateur ; et je ne vois pas les dangers que courait l'expert en employant ce métal au lieu du platine, ou en faisant l'analyse, au point de vue de l'arsenic, des organes d'un individu empoisonné à la fois par de l'arsenic et du cuivre : car c'est dans ce dernier cas — où l'on serait obligé de séparer l'arsenic du cuivre avec le plus grand soin — que l'influence du cuivre constatée par M. A. Gautier aurait la plus grande importance.

Dans son mémoire (p. 407) M. A. Gautier signale aussi un autre inconvénient du cuivre, en disant, que, non seulement en présence du cuivre le poids de l'anneau diminue, mais que le temps qu'il met à se former, et à *apparaître* est très notablement accru.

Les conséquences de ce fait seraient, d'après lui, quelquefois assez dangereuses pour l'expert qui pourrait, en vérifiant ses réactifs et en faisant marcher l'appareil à blanc, perdre patience et croire par erreur à la non existence de l'arsenic.

Dans mes expériences exécutées, les unes avec du platine, les autres avec du cuivre, la période d'attente ou temps mort qui précède l'apparition de l'anneau ne présente aucune différence.

Activerur.....	10 gouttes	1 %	CuSO ⁴	= temps mort	20 min.
—	45	—	10	—	7 —
—	3	—	10	—	2 —
—	10	—	1	Pt. Cl ⁴	5 —
—	10	—	1	—	12 —
—	10	—	1	—	15 —

La durée de ce temps mort dépend selon moi des conditions de l'expérience, en particulier de la pression qui règne dans le flacon. Si elle est forte et durable, les gouttes de la solution arsenicale restent longtemps dans le tube amenant l'acide au flacon.

Il dépend aussi de la vitesse de dégagement qui entraîne vers le tube chauffé les premières traces de l'hydrogène arsenié. — Mais il ne dépend pas du tout des propriétés extraordinaires du cuivre.

Pour que l'on puisse juger exactement de mes résultats, voici la description de trois expériences.

I. Exp. avec 0^{er},00496. As. — Chauffage sur 40 cm. Activerur 10 gouttes de sulfate de cuivre à 1 0/0. L'appareil qui contient

acide arsénique au moment de l'expérience. On s'est servi d'acide arsénieux renfermant 0.20 0/0 d'humidité et laissant 0.50 0/0 de substance non volatiles au rouge sombre. On a tenu compte de ces impuretés dans le calcul.

10 gr. de zinc a été rempli de CO_2 ; puis on a laissé couler sur le zinc 10 cmc. d'acide sulfurique (1 : 4). On a attendu jusqu'à 4 heures pour arriver à l'épuisement de l'acide.

Malgré cela, lorsqu'on a laissé seulement tomber 5 gouttes de la solution arsenicale dans le flacon, le dégagement s'est renouvelé assez vivement, jusqu'à 60 bulles par minute, et cette vitesse s'est maintenue, sans nouvelle addition d'acide, pendant 1/4 d'heure. Introduction de l'arsenic de 1 h. 25 m., à 1 h. 48 m. — Durée de l'expérience; 6 heures.

Résultats : 0^{sr},0049. As.

II. Exp. avec 0^{sr},01986. As. — Chauffage sur 40 cm.; tube 1 mm. Actif 45 gouttes de sulfate de cuivre à 10 0/0 introduites avec les premiers 10 cmc. d'acide sulfurique destinés à remplir l'appareil d'hydrogène. Le dégagement du gaz est très vif et l'acide s'épuise totalement en 15 minutes, à cause de la grande quantité d'actif. Le cuivre réduit surnage le liquide en flocons. Introduction de l'arsenic de 9 h. 50 m. à 10 h. 2 m. Apparition de l'anneau à 9 h. 57 m.

A midi le tube d'un millimètre se bouche à cause de la grande quantité d'arsenic. En chauffant l'anneau, nous ouvrons le passage, mais à cause de la pression élevée, le barbotage est instantanément si fort que l'azotate d'argent se réduit.

Nous le changeons et d'autre part, nous traitons le premier liquide de manière à en séparer l'arsenic qui est introduit à nouveau dans le flacon à 2 heures après-midi :

Durée de l'expérience 7 heures.

Résultats 0^{sr},0193. As.

III. Exp. avec 0^{sr},0849. As. — Chauffage sur 40 cm., tube 2 mm. — Actif 3 gouttes de sulfate de cuivre à 10 0/0. — Les premiers 10 cmc. d'acide sulfurique s'épuisent très lentement; à l'introduction de l'arsenic, vif dégagement.

De 10 h. 10 m. à 11 h. 30 m. nous avons introduit tout l'arsenic. Apparition de l'anneau à 10 h. 12 m. Le dégagement est devenu trop rapide à plusieurs reprises et l'azotate d'argent brunissait peu à peu. A la fin de l'introduction, le liquide dans le flacon à dégagement était devenu tout à fait noir, du fait de l'arsenic.

On a changé plusieurs fois le nitrate d'argent, jusqu'au moment où il ne se dégazeait plus d'hydrogène arsénié. L'opération a duré 5 heures.

L'on a recueilli sous forme d'anneau 0^{sr},0835. As. — Le lendemain, en vue de déterminer la quantité d'arsenic qui avait passé

dans les solutions de nitrate d'argent, on a traité celles-ci ensemble et retrouvé 0^{sr},0014. As. — Si on ajoute cette quantité à celle qui a été obtenue la veille on trouve $(0.0835 + 0.0014 = 0.0849)$.

Comme on le voit d'après ces expériences, on peut travailler avec le cuivre aussi exactement qu'avec le platine; il ne se forme pas dans le flacon à hydrogène de composé cuivreux-arsenical comme le suppose M. Gautier, ni aucun autre composé insoluble de l'arsenic.

Cependant, s'il faut porter un jugement sur les qualités du platine et du cuivre comme activeurs, nous donnons la préférence au platine, avec lequel l'expérience est plus commode et plus sûre (1). Nous avons vu que le cuivre est un activateur plus lent que le platine; par suite l'acide, introduit pour chasser l'air ou l'acide carbonique de l'appareil, ne s'épuise que très lentement, au bout de plusieurs heures, à moins qu'on emploie le cuivre en grande quantité (2^e ex.).

Comme l'arsenic est lui-même un fort activateur, il faut introduire le liquide arsenical avec d'autant plus de prudence que l'acide est moins épuisé, ceci afin d'éviter une recrudescence subite du dégagement, qui occasionnerait surtout au début une perte considérable.

Nous croyons que les pertes dans les expériences de M. Gautier doivent être attribuées aussi à cette cause, car il ne pouvait guère en être autrement, en raison du procédé employé alors pour contrôler la marche de l'appareil.

Ce procédé consistait à allumer le gaz à l'extrémité du tube à analyse; la flamme devait avoir une longueur à peu près constante, comprise entre 1 et 2 mm., et ne pas déposer d'arsenic quand on l'examinait avec une soucoupe de porcelaine. D'ailleurs la recherche directe de l'arsenic dans le flacon à hydrogène n'ayant pas été effectuée, on ne pouvait pas avoir la certitude que l'arsenic qui manquait dans l'anneau était réellement retenu par le cuivre.

Il m'a paru utile de signaler ces faits dont l'importance ne saurait échapper, particulièrement au point de vue de la recherche toxicologique de l'arsenic.

(Travail du laboratoire de M. Gabriel Bertrand,
à l'Institut Pasteur.)

(1) L'emploi du platine a été préconisé par Frésénus, comme le reconnaît M. A. Gautier dans son mémoire cité (p. 404).

N° 6. — Action du perchlorure de phosphore sur le β -naphtol.
— Préparations de l'oxyde de β -naphtyle et du naphthalène β -chloré; par M. E. BERGER.

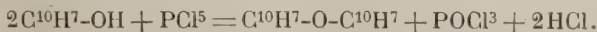
Les dérivés monochlorés ou bromés α -substitués du naphthalène se font facilement par chloruration ou bromuration directe et sont commerciaux; les dérivés en position β s'obtiennent plus difficilement. On connaît deux modes de préparation du naphthalène β -chloré : 1° Action du pentachlorure de phosphore sur l'acide β -naphtylsulfonique ou son sel de soude (Clève, Juhlin, *Bull. Soc. chim.*, t. 25, p. 258; Rymarenko, *D. ch. G.*, 1876, t. 9, p. 663) : 2° Substitution classique de Cl à NH^2 par diazotation de la β -naphtylamine et traitement par le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique (Chattaway et Lewis, *Chem. Soc.*, t. 65, p. 877).

En raison du bas prix du β -naphtol et de sa tendance à se comporter autant comme alcool que comme phénol, j'ai essayé d'y substituer directement Cl à OH par le perchlorure de phosphore. Clève, Juhlin (*loc. cit.*) et Rymarenko (*loc. cit.*) ont déjà constaté, qu'en distillant ensemble dans une cornue du β -naphtol et PCl_5 , on obtient de petites quantités de naphthalène β -chloré.

J'ai repris méthodiquement l'étude de cette réaction.

Action au-dessous de 130°. Préparation de l'oxyde de β -naphtyle. En mélangeant dans un ballon molécules égales de β -naphtol et de PCl_5 on constate qu'une réaction se déclare à froid. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et la masse se change peu à peu en un liquide incolore. Le ballon est chauffé, pendant deux heures, au bain-marie pour achever la réaction et le contenu traité par l'eau qui décompose les chlorures de phosphore. Il reste alors une masse blanche pâteuse qu'on peut laver à la soude étendue pour enlever une petite quantité de β -naphtol n'ayant pas réagi. Plus simplement, il suffit de la dissoudre dans l'alcool chaud, pour obtenir par refroidissement des cristaux blancs en aiguilles. Ces cristaux, essorés et séchés, ne contiennent pas trace de chlore et sont constitués par de l'oxyde de β -naphtyle pur $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-O-C}^{10}\text{H}^7$.

Le rendement est sensiblement théorique. La moitié seulement du pentachlorure a réagi, en déshydratant le β -naphtol, suivant l'équation :



L'oxyde de β -naphtyle fond à 105°; chauffé vers 400° il se

décompose en grande partie en donnant des vapeurs paraissant très toxiques et en laissant un résidu brun, soluble dans l'alcool en jaune avec fluorescence verte.

Cette préparation me paraît préférable à celle de Graebe qui consiste à chauffer plusieurs jours le β -naphtol avec quinze à vingt fois son poids d'acide sulfurique de densité 1,4 (*Ann. Lieb.*, t. 209, p. 148).

Action au-dessus de 130°. Préparation du naphthalène β -chloré. — Si, au lieu de s'arrêter à 100°, on chauffe au bain d'huile dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, une autre réaction se déclare vers 135-140°, et il se dégage encore un peu d'HI.

Au bout de douze à vingt-quatre heures, à cette température, l'anneau de PCl_5 sublimé qui se formait dans le ballon disparaît peu à peu, indiquant que la totalité de ce corps est entrée en réaction. On traite alors par l'eau, puis on entraîne à la vapeur. Le naphthalène β -chloré est entraîné puis on le fait cristalliser par refroidissement de sa solution dans l'alcool chaud. Il forme des paillettes blanches nacrées possédant une odeur semblable à celle du naphthalène, mais plus douce. $\text{PF} = 56^\circ$.

Les rendements sont assez faibles et ont varié de 12 à 20 0/0 suivant les opérations; j'ai cherché à les améliorer en modifiant les conditions expérimentales.

J'ai d'abord élevé la température; pour que cela soit possible j'ai retardé le point de sublimation de PCl_5 en augmentant un peu la pression. A cet effet un tube deux fois recourbé, fixé au réfrigérant ascendant venait plonger dans vingt centimètres de mercure. Le rendement diminue avec la température. Afin de voir si la production intermédiaire d'oxyde de β -naphtyle était favorable, ou non, à la réaction j'ai traité ce corps lui-même par le perchlorure; le rendement s'abaisse à 8 0/0 environ.

Dans ces conditions, j'ai cherché ce que contenait le résidu de la réaction. En prolongeant l'entraînement à la vapeur après le départ du naphthalène monochloré, on obtient une huile jaune A, surmontée d'une eau laiteuse qui laisse déposer peu à peu de fins cristaux B. Le résidu de l'entraînement à la vapeur a été lavé à l'eau bouillante; l'eau de lavage entraîne en suspension une poudre blanche très fine C, qui a été recueillie sur un filtre. Le résidu lavé a été alors distillé dans le vide à la colonne. Il passe d'abord de 130 à 150° sous 17 mm. 3 à 4 0/0 de naphthalène β -chloré qui a échappé à l'entraînement à la vapeur; puis de 150 à 160° une huile identique à A. Entre 165 et 180° on a une petite

quantité d'un mélange solide D. Le résidu de la distillation, environ 50 0/0 du produit total primitif est constitué par de l'oxyde de β -naphthyle qui distille en se décomposant partiellement vers 250° sous 19 mm.

L'huile jaune A d'abord lavée à la soude pour enlever le β -naphtol qu'elle peut contenir est purifiée, autant que possible en la dissolvant dans l'alcool et la précipitant partiellement par addition d'eau. Elle renferme alors 34.64 0/0 de chlore (théorie 36 0/0 pour $C^{10}H^6Cl^2$) et est constituée par un mélange de naphthalènes bichlorés isomères que je n'ai pas pu séparer. Sa production dans cette réaction, déjà signalée par Rymarenko (*loc. cit.*) s'explique par le fait, qu'à la température de la réaction, le perchlore de phosphore est déjà dissocié partiellement en trichlorure et chlore; celui-ci agit alors directement en se substituant en α dans le β -chloronaphthalène, de sorte que la production des naphthalènes bichlorés 1.2, 2.4, 2.6, 2.8, est possible.

Le corps B a été identifié au β -naphtol; il fond à 122°; ses cristaux sont identiques à ceux du β -naphtol cristallisé dans le même solvant et leur mélange fond aussi à 122°. La poudre blanche C a pu être cristallisée par dissolution à chaud et refroidissement dans le benzène additionné de très peu d'alcool. Les feuilletts nacrés ainsi obtenus fondent nettement à 143°; ils ne contiennent pas de chlore, mais renferment du phosphore. Un dosage au Carius à 240° a donné P 0/0 8.74 (théorie pour $C^{20}H^{15}PO^4$: 8,85). Sa composition et son point de fusion l'identifient à l'éther dina-

phtolique de l'acide phosphorique $PO \begin{cases} \diagup OC^{10}H^7 \\ \diagdown OC^{10}H^7 \\ \diagup OH \end{cases}$

Ce corps a été obtenu par Kunz (*D. ch. G.*, t. 27, p. 2865) dans l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le β -naphtol; il n'est donc pas étonnant de le rencontrer dans notre réaction.

Le mélange D, soluble entièrement dans la soude est constitué en grande partie par du β -naphtol. La présence de 2 à 3 0/0 de chlore dans ce produit semble indiquer la formation par chloruration directe, de naphtols chlorés en α qu'il m'a été impossible d'isoler.

De l'étude complète de la réaction à molécules égales de PCl^5 sur le β -naphtol, il résulte, par conséquent, que 1° Il n'y a pas assez de PCl^5 , car une partie de ce corps étant employé à des chlorurations directes, il n'en reste plus assez pour transformer tout l'oxyde de naphthyle en chloronaphthalène; 2° une élévation de température est nuisible, car elle favorise la dissociation de PCl^5

c'est-à-dire la chloruration directe; 3° la formation intermédiaire d'oxyde de naphthyle est à éviter autant que possible.

Le rendement en naphthalène β -chloré a pu être élevé jusqu'à 300 0/0 en opérant de la manière suivante : Trois molécules de perchlorure de phosphore sont chauffées entre 135 et 140° au bain d'huile, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. On introduit alors deux molécules seulement de β -naphthol et on maintient la même température pendant 24 heures. Le résidu de la réaction, après entraînement à la vapeur du naphthalène chloré, est constitué par des naphthalènes bichlorés avec encore un peu d'oxyde de naphthyle.

Conclusions. — L'action du pentachlorure de phosphore sur le β -naphthol, au-dessous de 130°, constitue une très bonne préparation de l'oxyde de β -naphthyle. Au-dessus de cette température elle donne du naphthalène β -chloré avec un rendement maximum de 30 0/0, malgré ce rendement peu élevé c'est un mode de préparation avantageux, en raison du bas prix des matières premières.

Enfin, la facile substitution de Cl à OH et l'absence presque complète d'éthers phosphoriques dans cette réaction constitue une preuve de plus que le β -naphthol se comporte plutôt comme un alcool que comme un phénol.

(Laboratoire de l'Ecole polytechnique.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur la nature du glucoside cyanhydrique du sureau noir
L. GUIGNARD et **J. HOUDAS** (*C. R.*, t. 141, p. 236; 24.7.1905). — Le glucoside de la feuille de sureau noir a donné par hydrolyse un liquide d'où l'on a pu isoler et caractériser l'aldéhyde benzoïque. Ce glucoside ne serait donc autre que l'amygdaline.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE DU VENDREDI 12 JANVIER 1905.

Présidence de M. LINDET, président.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. DUPREZ (Roger), sous-chef de travaux à l'École de physique et de chimie ;

M. BOURDET (Louis), pharmacien de 1^{re} classe, interne, Asile clinique, 1, rue Cabanis ;

M. DUBROIN, constructeur d'instruments de précision, 24, rue Pavée (IV^e) ;

M. LEFRANC, fabricant de couleurs, 18, rue de Valois.

Sort nommés membres non résidents :

M. PICHON (Paul), pharmacien, 8, rue d'Arras, à Saint-Omer (Pas-de-Calais) ;

M. BIAIS (A.), docteur en médecine et en pharmacie, professeur à l'École de médecine de Limoges ;

M. MARCELET, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, Montpellier ;

M. BONET AMIGO (Miguel), docteur ès sciences, professeur de chimie organique à l'Université de Barcelone, passage del Re-loy, 3-2^o, Barcelona (Espagne) ;

M. GARDINIER (Raoul), professeur à l'École de Roches, à Verneuil (Eure) ;

M. HERBET, industriel, 18, rue de la Pépinière, à Paris.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. PADÉ, chimiste industriel, 17, rue du Bouloi, présenté par MM. OGIER et LINDET.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. MAMELI (Efisio), professeur de chimie générale à l'Université de Cagliari (Sardaigne), présenté par MM. ODDO et BÉHAL ;

M. WUYTS, chef des travaux chimiques à l'Université libre, rue Charles-Martel, 14, à Bruxelles, présenté par MM. REYCHLER et CRISMER ;

M. VIGNON (Georges), chef des travaux de chimie industrielle de Lyon, présenté par MM. SEYEWETZ et MEUNIER.

M. Lindet offre à la Société environ 200 volumes provenant de la bibliothèque d'Aimé Girard (traités généraux de chimie, d'analyse chimique, ouvrages de céramique, de verrerie, etc...).

On procède aux votes :

M. Armand GAUTIER est nommé président.

MM. MOISSAN et FREUNDLER, sont nommés vice-présidents.

M. BÉHAL est nommé secrétaire général pour deux ans.

M. HÉBERT est nommé vice-secrétaire pour deux ans.

M. PETIT est nommé trésorier pour trois ans.

M. DESGREZ est nommé archiviste pour trois ans.

MM. LINDET, MAQUENNE, DELÉPINE et PASCALIS, sont nommés membres du Conseil.

MM. Albert SCHEURER et DE FORCRAND sont nommés membres du Conseil non résidents.

En conséquence, le Conseil pour l'année 1906, est composé de la façon suivante :

Président d'honneur : M. M. BERTHELOT.

Président : M. A. GAUTIER.

Vice-Présidents : MM. BOUVEAULT, VERNEUIL, MOISSAN et FREUNDLER.

Secrétaire général : M. A. BÉHAL.

Secrétaire : M. G. BERTRAND.

Vice-Secrétaires : MM. A. HÉBERT et C. MOUREU.

Trésorier : M. PETIT.

Archiviste : M. DESGREZ.

Membres du Conseil :

MM. LAUTH,	DUPONT,
AUGER,	ANDRÉ,
SIMON,	LINDET,
HANRIOT,	MAQUENNE,
HALLER,	DELÉPINE,
VALEUR,	PASCALIS.

Membres du Conseil non résidents : MM. BARBIER, BLAISE, Alb. SCHEURER et DE FORGRAND.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 7. — Réfraction moléculaire et dispersion moléculaire des composés à fonction acétylénique ; par M. Charles MOUREU.

On ne possède encore que fort peu de données relativement à la réfraction moléculaire des corps à liaison acétylénique $\equiv$.

Les seules recherches qui aient été faites sur ce sujet, à notre connaissance, sont dues à M. J. W. Brühl, qui communiqua, en 1886, un premier travail sur l'œnanthylidène et le phénylacétylène (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **235**, p. 10), et, en 1891, un second travail sur l'alcool propiolique, son éther oxyde et son éther acétique, et sur l'œnanthylidène (*Zeit. physik. Ch.*, t. **7**, p. 187). Quelque intérêt que pût présenter cette question de Chimie physique, il n'est pas douteux que la difficulté d'obtention des corps acétyléniques a seule empêché les expérimentateurs d'en poursuivre l'étude.

J'ai publié sur les corps acétyléniques, dans ces dernières années, une série de recherches, au cours desquelles j'ai été conduit à préparer un grand nombre de ces composés, pour la plupart nouveaux. J'ai choisi parmi eux ceux dont la pureté offrait toute garantie, et j'en ai fait l'étude réfractométrique.

Mes recherches ont porté sur trente composés, et, à l'exception de cinq d'entre eux, qu'il a fallu étudier en solution, en raison de leur température de fusion relativement élevée, les mesures pour les autres corps, presque tous liquides à la température du laboratoire, ont été directes.

La réfraction moléculaire M , produit de la réfraction spécifique R par le poids moléculaire M , a été exprimée en faisant usage de

la formule de Lorentz et Lorenz $RM = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d} \times M$, où n désigne l'indice de réfraction du corps, et d sa densité à la même température que l'indice. Pour les corps liquides, cette expression donnait directement la réfraction.

Pour les corps en solution, on calculait la réfraction d'après la règle des mélanges de Biot et Arago. Si l'on représente par n et n' , par d et d' les indices et les densités de la solution et du dissolvant, par P le poids de la dissolution contenant un poids P' de dissolvant, et par M le poids moléculaire du corps dissous, la réfraction moléculaire de ce dernier est donnée par la formule

$$M = \frac{M}{P - P'} \left(P \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} - P' \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \frac{1}{d'} \right).$$

Toutes les densités sont prises par rapport à l'eau à 4°, et ramenées au vide.

Les déterminations d'indices ont été faites avec l'appareil de Pulfrich. Au moyen d'un courant d'eau circulant à l'intérieur et à l'extérieur du cylindre à travers deux autres cylindres qui lui étaient concentriques, la température était maintenue constante à moins de 1/10° de degré près.

En faisant la somme des réfractions atomiques, et, le cas échéant, des réfractions de liaisons éthyléniques, d'après les modules de Conrady et Bruhl, on obtenait une valeur C toujours inférieure à M . La différence $M - C$, sous réserves des observations que nous présentons plus loin, mesurait l'influence des liaisons acétyléniques.

Nous avons, en général, mesuré les indices par rapport à la raie D du sodium ($\lambda = 589$), et par rapport aux trois raies principales du spectre de l'hydrogène : raie α ($\lambda = 656,3$), raie β ($\lambda = 486,1$) et raie γ ($\lambda = 434$).

Certaines raies étaient quelquefois peu ou point visibles ; l'indice γ a été, dans quelques cas, calculé par extrapolation, au moyen des indices par rapport aux raies β et α mesurés directement.

La dispersion moléculaire avait pour expression $M_\gamma - M_\alpha$; et l'influence de la liaison acétylénique sur la dispersion moléculaire, sous réserve de la remarque faite plus loin, était donnée par la différence $(M_\gamma - C_\gamma) - (M_\alpha - C_\alpha)$.

D'une manière générale, les valeurs de $M - C$ pour une raie donnée, d'une part, et celles de $(M_\gamma - C_\gamma) - (M_\alpha - C_\alpha)$, de l'autre, ont été trouvées très différentes suivant la structure des corps étudiés. Sensiblement identiques pour des corps homologues, elles

varient avec chaque type de structure. Elles sont minima dans l'œnanthylidène $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^4 - \text{C} \equiv \text{CH}$ et le caprylidène $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{C} \equiv \text{CH}$.

Remarquons que ces deux carbures acycliques sont les plus simples de tous les corps que nous avons étudiés, en ce sens qu'ils ne renferment dans leur molécule rien de spécial en dehors de la triple liaison; l'action de cette dernière sur le rayon lumineux, contrairement à ce qui arrive dans les autres composés, y est donc libre de toute influence étrangère. Aussi adopterons-nous, comme incrément de réfraction de la liaison acétylénique $/\equiv_x$ pour chaque raie, d'une part, et comme incrément de dispersion $/\equiv_{\text{Dsp}}$ de l'autre, les moyennes des deux valeurs obtenues avec l'œnanthylidène et le caprylidène.

Nous avons trouvé :

$$/\equiv_\alpha = \frac{2,498 + 2,476}{2} = 2,487.$$

$$/\equiv_D = \frac{2,338 + 2,301}{2} = 2,319.$$

$$/\equiv_\gamma = \frac{2,683 + 2,628}{2} = 2,655.$$

$$/\equiv_{\text{Dsp}} = 0,168 \text{ (1)}.$$

Cela posé, il est clair que tous les autres corps présentent des réfractions et des dispersions anormales. L'excès, pour chaque raie, de la valeur **M-C** sur l'incrément de réfraction ainsi défini représente l'exaltation de la réfraction moléculaire que nous désignerons par **E_M**. De même l'excès de la valeur $(\text{M}_\gamma - \text{C}_\gamma) - (\text{M}_\alpha - \text{C}_\alpha)$ sur l'incrément de dispersion mesure l'exaltation de la dispersion moléculaire, que nous désignerons par **E_{Dsp}**.

Qu'il s'agisse, d'ailleurs, de la réfraction ou de la dispersion, on ne saurait attribuer les exaltations à la seule présence de la liaison acétylénique, et on doit admettre que tous les groupements négatifs contribuent, dans une certaine mesure, à exagérer les réfractions ou dispersions moléculaires.

Nous avons étudié 5 hydrocarbures (dont un possédant 2 fois la

(1) L'incrément $/\equiv_\alpha$ a déjà été déterminé par M. Brühl (*loc. cit.*), qui trouva la valeur 2,22; ce chiffre est la moyenne de 4 valeurs assez différentes, les deux extrêmes étant 1,82 et 2,67. L'incrément de dispersion, déterminé par le même auteur en étudiant les mêmes composés, est 0,19. Les deux carbures sur lesquels nous avons opéré étant rigoureusement purs, les incréments qu'ils nous ont fournis nous paraissent aussi exacts que possible. En ce qui concerne la raie β , les modules atomiques n'ayant jamais été déterminés, nous n'avons pas pu calculer les valeurs de **G**, ni, par suite $/\equiv_\beta$.

liaison acétylénique), 5 alcools, 1 aldéhyde, 4 acétals (dont un 2 fois acétal), 4 acides, 6 éthers-sels, 3 nitriles et 2 amides. Tous ont été auparavant purifiés avec le plus grand soin par rectification ou cristallisation.

Nous présenterons, sous la forme de tableau synoptique, les exaltations de réfraction des divers corps par rapport aux raies α , D , γ , ainsi que les exaltations de dispersion.

	E_{M_α}	E_{M_D}	E_{M_γ}	E_{Dsp}
OEnanthylidène $CH^3-(CH^2)^5-C\equiv CH$. { Réfr. et disp. adoptées	0	0	0	0
Caprylidène $CH^3-(CH^2)^8-C\equiv CH$ } comme normles.	0	0	0	0
Phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv CH$	0,933	1,046	2,867	1 934
— — (solution benzénique).....	»	1,181	»	»
— — (solution acétonique).....	1,789	1,923	2,979	1,19
Butylène-phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-C(CH^3)=CH-CH^3$	4,118	4,269	6,242	2,124
Diphényldiacétylène $C^6H^5-C\equiv C-C\equiv C-C^6H^5$ (sol. benzénique).	10,002	12,836	»	»
Chloral-œnanthylidène $CH^3-(CH^2)^4-C\equiv C-CHOH-CCl^3$	0,033	0,021	-0,082	-0,115
Chloral-phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CHOH-CCl^3$	2,909	3,003	4,181	1,272
Acétaldéhyde-phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CHOH-CH^3$	1,839	1,946	3,234	1,395
Propionaldéhyde-phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CHOH-C^2H^5$..	2,099	2,197	3,541	1,442
Benzaldéhyde-phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CHOH-C^6H^5$	»	2,193	»	»
Aldéhyde phénylpropiolique $C^6H^5-C\equiv C-CHO$	3,273	3,535	5,245	1,972
Acétal amypropiolique $CH^3-(CH^2)^4-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2$	0,448	0,334	0,532	0,084
— hexylpropiolique $CH^3-(CH^2)^5-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2$	0,396	0,321	0,486	0,090
— phénylpropiolique $C^6H^5-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2$	2,420	2,476	3,704	1,284
Diacétal $(OC^2H^5)^2CH-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2$	0,457	0,486	0,784	0,327
Acide amypropiolique $CH^3-(CH^2)^4-C\equiv C-CO^2H$	1,382	1,350	1,554	0,172
— hexylpropiolique $CH^3-(CH^2)^5-C\equiv C-CO^2H$	1,327	1,281	1,614	0,287
— phénylpropiolique $C^6H^5-C\equiv C-CO^2H$ (sol. dans phényl. propiol. d'éthyl.).....	2,837	2,973	»	»
— — $C^6H^5-C\equiv C-CO^2H$ (sol. alcoolique) ..	3,585	4,677	»	»
— — — (sol. acétonique) ..	4,998	5,196	»	»
— orthonitrophénylpropiolique (solution alcoolique).....	»	3,863	»	»
Amylpropiolate de méthyle $CH^3-(CH^2)^4-C\equiv C-CO^2CH^3$	0,941	0,897	1,163	0,221
— d'éthyle $CH^3-(CH^2)^4-C\equiv C-CO^2C^2H^5$	1,119	1,051	1,389	0,270
Hexylpropiolate de méthyle $CH^3-(CH^2)^5-C\equiv C-CO^2CH^3$	1,024	0,925	1,217	0,223
— d'éthyle $CH^3-(CH^2)^5-C\equiv C-CO^2C^2H^5$	1,050	0,943	1,255	0,204
Phénylpropiolate de méthyle $C^6H^5-C\equiv C-CO^2CH^3$	3,130	3,219	5,035	1,905
— d'éthyle $C^6H^5-C\equiv C-CO^2C^2H^5$	3,108	3,219	5,054	1,946
Nitrile amypropiolique $CH^3-(CH^2)^4-C\equiv C-C\equiv N$	1,687	1,666	1,969	0,282
— hexylpropiolique $CH^3-(CH^2)^5-C\equiv C-C\equiv N$	1,710	1,690	1,969	0,259
— phénylpropiolique $C^6H^5-C\equiv C-C\equiv N$	3,953	4,125	5,625	1,672
Amide hexylpropiolique $CH^3-(CH^2)^5-C\equiv C-CONH^2$ (sol. acé- tonique).....	1,177	1,623	»	»
Amide phénylpropiolique $C^6H^5-C\equiv C-CONH^2$ (sol. acétonique).	3,799	4,249	»	»

Observations générales et conclusions. — L'inspection des chiffres du tableau qui précède, permet immédiatement de formuler quelques observations intéressantes.

1° L'exaltation de la réfraction moléculaire croît à mesure que les radicaux entrant dans les molécules sont plus électronégatifs. Considérons, par exemple, quelques dérivés de l'œnanthylidène, l'acétal amypropiolique, l'acide, l'éther méthylique et le nitrile correspondants, et comparons leurs exaltations par rapport à la raie D. Relativement faible et égale à 0,334 dans l'acétal, elle est de 0,897 dans l'éther méthylique, de 1,35 dans l'acide et de 1,666 dans le nitrile. Nous trouverions les mêmes relations en comparant les exaltations par rapport aux autres raies.

2° Le phénylacétylène et tous ses dérivés présentent, par rapport aux diverses raies, des exaltations de la réfraction moléculaire notablement supérieures à celles des composés correspondants de la série grasse. L'exaltation du nitrile phénylpropiolique par rapport à la raie α , par exemple, égale à 3,953, excède de 2,266 unités celle du nitrile amypropiolique.

3° La contiguité immédiate des groupements négatifs à la liaison acétylénique paraît être la condition de leur influence sur l'exaltation de la réfraction moléculaire. Ainsi le noyau aromatique uni au groupe CHOH se comporte comme un résidu gras dans le benzaldéhyde-phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CHOH-C^6H^5$; l'exaltation par rapport à la raie D, en effet, égale à 2,193, est voisine de celle du propionaldéhyde-phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CHOH-C^2H^5$, égale à 2,197, et peu éloignée de celle de l'acétaldéhyde-phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CHOH-CH^3$, égale 1,946.

4° Le voisinage immédiat de deux liaisons acétyléniques exalte la réfraction moléculaire beaucoup plus que le voisinage des groupements les plus électronégatifs; l'énorme exaltation du diphenyldiacétylène, qui est égale à 12,856 dans le cas de la raie D, ne laisse à ce sujet aucun doute.

Le cas du butylène-phénylacétylène montre également que le voisinage d'une liaison éthylénique et d'une liaison acétylénique exalte considérablement la réfraction moléculaire.

5° Les exaltations de la dispersion moléculaire, relativement peu élevées pour les corps acycliques, sont au contraire très marquées chez les composés aromatiques, où elles arrivent à dépasser 2 unités (cas du butylène-phénylacétylène).

On a déjà mis en évidence, dans quelques séries de composés organiques, des exaltations de la réfraction et de la dispersion moléculaire. Citons, notamment, les recherches de M. Brühl (*Journ.*

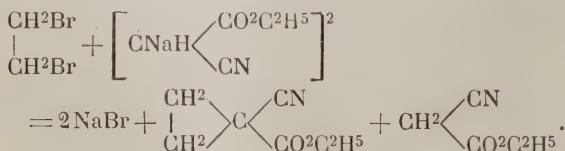
f. prakt. Ch., 1894, t. 4, p. 119), celles de MM. A. Haller et P. Th. Muller (*C. R.*, 1899, t. 128, p. 130 et 1370; 1904, t. 138, p. 440), celles de M. P. Th. Muller (*Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 27, p. 1014), celles de M. P. Th. Muller et Bauer (*Journ. chim. phys.*, t. 1, 1903) et celles de M. Bauer (*Thèse de la Faculté des Sciences de Nancy*, 1904), qui concernent toutes des molécules renfermant des radicaux négatifs. Mais nous ne pensons pas qu'on ait jamais signalé des exaltations aussi fortes que celles que nous avons rencontrées chez quelques composés acétyléniques; et le cas du diphényldiacétylène, où l'exaltation atteint le chiffre énorme de 12,856 unités, demeure à cet égard très remarquable.

Quoiqu'il en soit, s'il est vrai que la réfraction et la dispersion moléculaires sont, en général, des propriétés additives, il ressort de nos expériences que, dans la série acétylénique, la loi d'addition sera, le plus souvent, très éloignée de la réalité expérimentale.

N° 8. — Action du Bromure d'éthylène sur le cyanacétate d'éthyle sodé, par M. L. BARTHE.

Après avoir étudié l'action du bromure d'éthylène sur le cyano-succinate d'éthyle sodé (1), j'avais essayé de faire réagir ce composé sur cyanacétate d'éthyle sodé; mais la longueur des opérations, et la médiocrité des rendements obtenus m'ont obligé à ajourner la solution de cette question. Plus heureux que moi, et dans le même temps, MM. C. Carpentier et W. H. Perkin junior ont fait connaître (2) une série de composés provenant de cette même réaction. Aussitôt après la communication de ces auteurs, je montrais à la Société des Sciences Physiques de Bordeaux, et ensuite à l'Association Française pour l'Avancement des Sciences (3) des cristaux déjà obtenus par moi et provenant de l'action du bromure d'éthylène sur le cyanacétate d'éthyle sodé; j'en signalais la composition et le point de fusion.

L'équation suivante rend compte de la réaction étudiée :

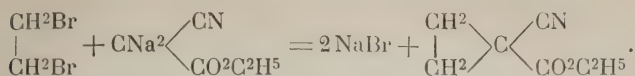


(1) *Ann. Chim. Phys.*, t. 23, p. 277 et *C. R.*, 4 juin 1894.

(2) *Chem. Soc.*, t. 75, p. 921.

(3) *AFAS*, Paris 1900, 1^{re} partie, p. 151.

Elle est mieux en rapport avec les faits que la suivante :



6^{gr},90 de sodium sont dissous, en refroidissant, dans 400 gr. environ d'alcool absolu, et la solution est mélangée à 33^{gr},90 de cyanacétate d'éthyle (point d'ébullition = 207° ou 118° à 0^m,08) dissous dans un peu d'alcool absolu. A la solution on ajoute 28^{gr},20 de bromure d'éthylène (point d'ébullition = 131°,6). On chauffe au bain-marie bouillant, ou au bain de sable, et au réfrigérant ascendant, pendant 20 à 30 heures. On a toujours constaté un dégagement d'acide cyanhydrique, quelles que fussent les conditions dans lesquelles les composants étaient mis en présence.

Le mélange prend une belle couleur rouge violacé. On distille l'alcool. Après refroidissement on ajoute de l'eau qui précipite une huile rougeâtre qu'on peut décanter et mettre de côté. Du liquide aqueux coloré, on extrait à l'éther le reste de l'huile. Perkin recommande de laver l'éther rougeâtre avec une solution de carbonate de potasse pour le décolorer : mais il est à remarquer que l'éther que l'on évapore ensuite laisse également un résidu coloré en rouge. Dans tous les cas, nous avons bien observé que ce traitement avait pour résultat de diminuer de moitié les rendements déjà médiocres. La distillation de l'éther préalablement desséché sur le chlorure de calcium, abandonne encore un liquide huileux. Celui-ci et l'huile rougeâtre déjà mise de côté sont distillés au bain d'huile, dans le vide relatif, avec les précautions habituelles. On obtient d'abord du cyanacétate d'éthyle non entré en réaction, et ensuite à 137° sous 0^m,08 de pression un liquide incolore. A partir de cette température jusqu'à 165° la distillation est très ralentie : quelques gouttes d'une huile jaunâtre épaisse se concrètent dans le tube abducteur. Le liquide restant dans le ballon et qui représente encore le 1/3 du liquide soumis à la distillation après le départ de l'oxyde d'éthyle, brunit et s'épaissit.

Si au lieu de distiller immédiatement le liquide au bain d'huile, on l'abandonne quelque temps sous cloche, après l'avoir privé d'éther, il se dépose des cristaux bruns qu'il est difficile d'obtenir absolument incolores, même après plusieurs cristallisations successives.

Ces cristaux sont les mêmes que ceux qui cristallisent dans le tube abducteur : ils fondent les uns et les autres à 119°.

Le produit liquide, obtenu à 137° $p=0,08$ est le *cyanotriméthylène-carboxylate d'éthyle* $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$ que MM. Carpentier et Perkin ont décrit comme ayant son point d'ébullition à 210° - 211° . Le rendement obtenu par nous n'a pas été à beaucoup près dans la proportion de 50 0/0 annoncée par ces auteurs.

La réaction que nous venons de décrire, se produit toujours sans modification sensible de rendement, soit qu'on l'effectue comme ci-dessus, soit qu'on opère à l'autoclave à 100° .

Analyse du liquide obtenu à 137° sous $p=0,08$.

Dosage de l'azote.

	I.	II.	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^9\text{NO}^2 = 139$.
Substance.....	0,3929	0,4875	"
NH^3 trouvée.....	0,0527	0,0629	"
N trouvée.....	0,0434	0,0518	"
Soit N 0/0.....	11.04	10.62	10.07

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Substance.....	0,5325	0,4832	"
Trouvé : CO^2	1,1675	1,060	"
— H^2O	0,3273	0,2969	"
Soit C 0/0.....	59.79	59.85	60.43
— H 0/0.....	6.83	6.82	6.47

On se trouve donc bien en présence du *cyanotriméthylène-carboxylate d'éthyle*.

La saponification de ce composé au moyen de la potasse alcoolique dans des opérations diversement conduites, n'a donné aucun résultat précis; aussi bien ont été négatifs les essais de préparation par les méthodes habituelles, de $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$ obtenu par Perkin (1).

Il est très remarquable d'observer la fragilité de la molécule $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$ qui se scinde facilement en ses éléments, au point qu'on peut voir des pellicules charbonneuses surnager les liquides qui la renferment, quand en présence de la potasse et de l'acide chlorhydrique on fait intervenir la chaleur.

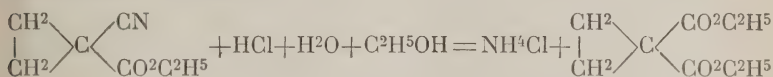
Nous avons pu obtenir le *triméthylène-dicarboxylate d'éthyle*

(1) W. PERKIN, *Chem. Soc.*, t. 47, p. 815 et *Beilstein*, t. 1, p. 512.

en faisant passer à froid dans la solution du cyanotriméthylène carboxylate d'éthyle dans l'alcool absolu, un courant d'acide chlorhydrique pur et sec. Quelques heures après que le mélange a été abandonné au repos, on obtient des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. En poursuivant comme d'habitude l'extraction du produit, au moyen de l'éther, on obtient par la distillation du liquide résiduel de la dissolution étherée, à 130° et sous une pression de 7 cm., un liquide huileux, incolore, non azoté, qui a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

	I.	II.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ O ⁴ = 186.
Substance analysée.....	0,4410	0,7076	»
Trouvé : CO ²	0,9418	1,5141	»
— H ² O.....	0,2989	0,4779	»
Soit C 0/0.....	58.24	58.35	58.06
— H 0/0.....	7.53	7.50	7.53

On a donc bien obtenu le triméthylène-dicarboxylate d'éthyle formé dans la réaction :



dont Perkin a préparé l'acide correspondant $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \rangle \text{C} \begin{array}{l} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ en

hydrolysant l'acide $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \rangle \text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$. Ce dernier composé avait été

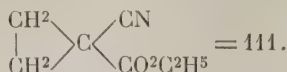
obtenu par Perkin en traitant l'éther correspondant par une solution froide de potasse. Nous avons essayé en vain de répéter cette préparation : nous avons obtenu ce même acide cyanotriméthylène carbonique d'une autre façon que nous allons faire connaître.

Le procédé mis en œuvre nous avait déjà permis antérieurement de préparer l'acide cyanotricarballylique en partant de l'éther correspondant. 20 gr. de cyanotriméthylène carboxylate d'éthyle ont été dissous dans de l'alcool anhydre : dans la solution placée dans un mélange réfrigérant, on a ajouté 0^{gr},80 de sodium bien décapé, en menus fragments. On a évaporé l'alcool sous cloche et dans le vide. On a obtenu un résidu dont la solution aqueuse a été neutralisée par de l'acide chlorhydrique dilué en présence de l'hélianthine. A ce moment on a senti un dégagement appréciable d'acide cyanhydrique. Le mélange a été agité avec de l'éther qui a fourni, après évaporation, un liquide huileux au milieu duquel se sont montrés, après plusieurs mois, des cristaux en petite proportion.

Ces cristaux recueillis sur plaque de porcelaine dégourdie, renferment de l'azote ; ils ont une réaction très acide : ils fondent à 140°.

0^{gr},1 de ces cristaux exigent pour leur saturation en présence de la phtaléine 9^{cc},2 de solution de soude N/10.

La théorie pour une même quantité de l'acide



exige $\frac{1060}{111} = 9$ cc. de soude N/10.

Avec ces cristaux on a préparé le sel de magnésie correspondant : on a saturé la solution aqueuse et concentrée de l'acide par du carbonate de magnésie : après ébullition du liquide, la solution filtrée a été abandonnée sous cloche. Elle a formé des cristaux qui cristallisent avec 1 molécule d'eau, et qui sont très hygroscopiques. Le dosage du magnésium a fourni les chiffres suivants :

	I.	II.	Théorie pour C ⁴⁰ H ⁸ MgO ⁴ N ² =244.
Subst. desséchée à 100-110° .	0,4800	0,474	»
Sulfate de magnésie obtenu..	0,2290	0,231	»
Magnésium correspondant...	0,0458	0,0462	»
Magnésium 0/0	9.54	9.74	9.84

On a donc bien obtenu le *cyanotriméthylène-carboxylate de magnésie* $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{C} \begin{array}{l} \text{CN}^2 \\ \text{CO}^2 \end{array} \right]^2 \text{Mg}, \text{H}_2\text{O}.$

Les cristaux obtenus accessoirement dans la préparation du cyanotriméthylène carboxylate d'éthyle et qui fondent à 119°, après plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu, restent toujours un peu colorés en jaune.

A l'analyse ils ont fourni les chiffres suivants :

Dosage de l'azote. — La quantité d'azote dosée par la méthode de Kjeldahl est de 14.93 et 15.61 0/0. La proportion calculée pour C⁹H¹²N²O²=180 est de 15.55.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

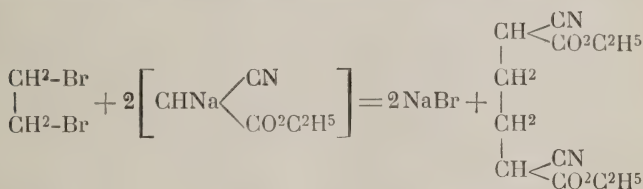
	I.	II.	Calculé pour C ⁹ H ¹² N ² O ² =180.
Substance	0,3750	0,5325	»
Trouvé : CO ²	0,82	1,1574	»
— H ² O	0,2325	0,3273	»
Soit C 0/0	59.63	59.27	60.00
— H 0/0	6.89	6.83	6.66

Ces cristaux sont solubles dans les alcalis surtout à chaud, en dégageant de l'ammoniaque ; ils se dissolvent à froid dans l'acide chlorhydrique fumant, dans l'acétone, le chloroforme, l'alcool, moins bien dans l'éther. Ils sont peu solubles dans le sulfure de carbone, le benzène et l'acide acétique glacial.

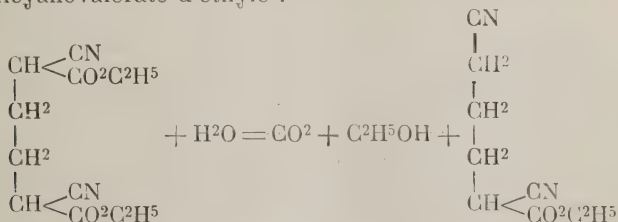
MM. Carpentier et Perkin considèrent ce composé cristallin, répondant effectivement à la composition $C^9H^{12}N^2O^2 = 180$, comme

l' α - δ -dicyanovalérate d'éthyle $\begin{array}{c} CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH \cdot CO^2C^2N^5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CN^2 \qquad \qquad \qquad CN^2 \end{array}$ qui se

formerait secondairement dans la réaction principale.



Ce dernier composé s'hydrolyserait en même temps pour donner l' α - δ -dicyanovalérate d'éthyle :



MM. Carpentier et Perkin ont été assez heureux pour établir la constitution de ce composé en obtenant avec lui et après plusieurs manipulations appropriées de l'acide adipique. Les rendements obtenus par les auteurs sont excellents. Aucune des méthodes de saponification usitées dans les laboratoires ne nous a donné de résultats positifs ; nous avons le plus souvent obtenu des pellicules charbonneuses, et jamais de produits fixes.

Toutefois les cristaux fondant à 119° ont été mélangés à de l'acide chlorhydrique aqueux, et on a évaporé sous cloche et dans le vide. Il s'est formé du chlorhydrate d'ammoniaque, et on a extrait à l'éther un liquide huileux qui a été abandonné pendant plusieurs mois au-dessus de l'acide sulfurique. Il s'est alors formé, au milieu du liquide épais, et en petite proportion, des cristaux qui ont été recueillis sur plaque de porcelaine dé-gourdie.

Ils ne renferment pas d'azote : ils fondent à 130° , en reprenant,

par le refroidissement, la structure cristalline. Si on continue à les chauffer après la fusion, ils fournissent de l'acide acétique qui a été caractérisé. Ils sont très solubles dans l'eau, un peu moins dans l'alcool et l'éther.

0^{sr},154 de ces cristaux en dissolution aqueuse et en présence de la phtaléine, ont exigé pour leur saturation en présence de la phtaléine 28^{cc},8 de soude N/10.

Or, si l'on observe que les propriétés signalées ci-dessus correspondent à celles de l'acide malonique, et si l'on calcule que 0^{sr},154 de cet acide seraient saturés par $\frac{0,154 \times 20.000}{104} = 29^{\text{cc}},6$ de NaOH

N/10 ($\text{CH}_2(\text{CO}^2\text{H})^2 = 104$), il n'est pas douteux que la saponification des cristaux fondant à 119° a donné de l'acide malonique. D'ailleurs nous avons préparé le malonate de plomb en décomposant la solution aqueuse des cristaux neutralisée avec de la soude par une solution d'azotate de plomb : le dosage du plomb renfermé dans le précipité blanc, desséché à 100° a donné les résultats suivants :

		Calculé pour $\text{PbC}^2\text{H}^2\text{O}^4 = 308$.
Substance.....	0,28	»
PbSO^4 obtenu.....	0,2732	»
Pb correspondant.....	0,1865	»
Soit Pb 0/0.....	66.60	66.88

Il est donc bien évident que dans la saponification du composé $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^2$, considéré par MM. Perkin et Carpentier comme l' α - δ -dicyanovalérate d'éthyle, nous avons, par l'emploi de l'acide chlorhydrique aqueux et à froid, dissocié la molécule et obtenu de l'acide malonique.

En résumé, en faisant agir le bromure d'éthylène sur le cyanacétate d'éthyle sodé nous avons obtenu le *cyanotriméthylène carboxylate*

d'éthyle $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$, le composé $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^2$, et l'acide

cyanotriméthylène carboxylique, signalés déjà par MM. Carpentier et Perkin Junior.

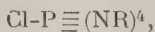
Nous n'avons pu fixer la constitution du composé $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^2$ qui a servi de point de départ aux auteurs précédents pour faire la synthèse de l'acide adipique. Toutes ces molécules sont extrêmement fragiles et nous ont paru résister difficilement aux réactifs employés à les transformer. En particulier, avec le composé $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^2$, par l'action ménagée de l'acide chlorhydrique aqueux, nous n'avons pu obtenir que de l'acide malonique.

Enfin, nous avons préparé le *cyanotriméthylène carboxylate de magnésie* et le *triméthylène dicarboxylate d'éthyle*, qu'on n'a pas encore signalés.

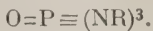
**N° 9. — Nouvelles bases organiques phospho-azotées,
type $(\text{RNH})^3\equiv\text{P}=\text{NR}$; par M. P. LEMOULT.**

Il peut paraître assez facile, *a priori*, d'obtenir des composés du type $\text{P}(\text{NR})^5$ par l'action des amines sur le pentachlorure de phosphore et il semble qu'il n'y ait qu'à insister sur cette action pour la pousser à fond. Les amines cycliques sont tout indiquées pour ce genre de recherches en raison de l'élévation de leur point d'ébullition, même pour les premiers termes.

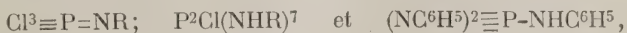
Les tentatives faites dans ce sens sont cependant restées infructueuses; Gilpin (*Am. chem. Journ.*, 1897, t. 19, p. 352; 1902, t. 27, p. 444, 1902) a constaté avec l'aniline, puis avec l'ortho- et la paratoluidine que l'action s'arrête lorsque quatre des atomes de chlore de PCl_5 sont remplacés par RNH et il a obtenu les composés du type



entre autres $\text{Cl-P}\equiv\text{NHC}_6\text{H}_5$ qu'il appelle chlorphosphotétranilide. Dans les essais que j'ai faits, même en mettant en contact l'aniline bouillante avec le pentachlorure, et l'action est alors extrêmement violente, je n'ai pu dépasser la même limite dans la substitution. Encore faut-il pour l'atteindre maintenir l'ébullition pendant au moins 10 à 12 heures; sans cette précaution l'action s'arrête sans doute au terme $\text{Cl}^2=\text{P}\equiv(\text{NR})^3$ car l'action de l'eau sur les produits obtenus avec une durée de chauffe insuffisante donne presque uniquement l'anilide o.-phosphorique



A côté des composés signalés plus haut, Gilpin en a obtenu quelques autres des types



mais les résultats qu'il donne ne paraissent pas très nets et particulièrement en ce qui concerne le dernier de ces corps sont parfois inexacts.

(1) Voir *Comptes rendus*, 29 juin 1903, t. 136, p. 1666 et 28 mars 1904, t. 138, p. 815.

Je me suis attaché à chercher la raison pour laquelle le 5^e atome de chlore est insensible à l'action des amines et à trouver à quels réactifs il est accessible. Cela m'a conduit à observer que les composés de Gilpin sont des chlorhydrates perdant facilement HCl sous l'influence des alcalis c'est-à-dire à découvrir une nouvelle série de bases organiques contenant du phosphore dont la formule générale est $\text{NR}=\text{P}\equiv(\text{NHR})^3$ et dont le premier terme obtenu avec l'aniline est la trianilidophosphophénylimide.

Cette substance mise en solution alcoolique en contact avec les hydracides, ou l'acide sulfurique donne les sels halogénés et les sulfates; on obtient facilement l'azotate et le chloroplatinate comme on le verra plus loin. Les sels analogues correspondant aux amines homologues de l'aniline (l'o.-toluidine et la as. m.-xylylidine sont les seules que j'ai employées) s'obtiennent également avec facilité à partir des chlorhydrates, mais il ne m'a pas été possible d'obtenir les bases elles-mêmes; quand on opère comme avec le chlorhydrate de trianilidophosphophénylimide (action de l'éthylate de sodium dans l'alcool absolu) on obtient des composés nouveaux, dérivés pentasubstitués du phosphore et qui seront décrits dans un autre mémoire. A part cette divergence, les composés des séries homologues sont très semblables.

Préparation. — On aborde la préparation de ces corps par celle de leur chlorhydrate; l'amine diluée ou non dans un corps inerte (benzène ou éther) reçoit le pentachlorure, puis on élève peu à peu la température jusqu'à l'ébullition de l'amine qu'on a soin de mettre en grand excès; on obtient des liqueurs parfaitement limpides qui se solidifient à froid en masses confusément cristallines et dures. Pour éliminer l'amine excédente et son chlorhydrate, on reprend par l'eau acidulée bouillante; il se fait une masse d'abord pâteuse qui au bout de quelques heures se résout en une substance lourde, cristalline facile à séparer et à laver jusqu'à disparition de l'amine. Cette portion comprend deux corps dont l'un est très soluble dans l'alcool à 95°, tandis que l'autre y est extrêmement peu soluble; le premier est un anilide o.-phosphorique obtenu par la série de réactions :

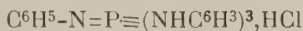


le second est le chlorhydrate cherché qui est cristallisé, bien blanc, et presque toujours tout à fait pur le premier jet. D'ailleurs de nouvelles cristallisations, assez laborieuses, dans l'alcool à 95° donnent des cristaux relativement volumineux et d'une pureté

parfaite. Le rendement, variable avec la durée de chauffe peut être tout-à-fait satisfaisant : avec 104 gr. de PCl^5 et un grand excès d'o.-toluidine ou d'as. m.-xylidine, j'ai obtenu après une ébullition continue de 24 heures : 1° 172 gr. d'un produit contenant 7.29 et 7.20 0/0 de chlore au lieu de 7.23 0/0 (théorie) soit un rendement de 70.2 0/0; 2° 200 gr. d'un chlorhydrate à 6.42 et 6.51 0/0 au lieu de 6.45: théorie pour $\text{PCl}[\text{NHC}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_2]^4$; rendement 73.2 0/0 (1).

I. — Produits dérivés de l'aniline.

a) Chlorhydrate de trianilidophosphophénylimide



ou *chlorphosphotétranilide de Gilpin* $\text{Cl-P}\equiv(\text{NHC}^6\text{H}^5)^4$. — Obtenu comme je viens de l'indiquer, avec un rendement d'environ 50 0/0 ce corps est formé de beaux cristaux durs et brillants, fondant assez mal à 275°, insolubles dans les solvants ordinaires, exception faite du phénol et de l'alcool à 95° où sa solubilité très faible est d'environ 1 mol. pour 25 litres à l'ébullition et 1 mol. pour 45 litres à froid; il est un peu soluble dans $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$ bouillant et cristallise très bien à froid. Il présente une réaction caractéristique celle que donne sa solution alcoolique avec une liqueur hydro-alcoolique contenant de l'acide sulfurique; il se fait un précipité instantané de sulfate de la base, même si la liqueur est très étendue.

Contrairement à l'opinion de J. E. Gilpin qui a rencontré de grandes difficultés dans l'analyse élémentaire du composé et qui a dû employer l'oxydation chromique (*Berichte*, t. 28, p. 2212. 1895), j'ai constaté que la combustion organique et le dosage de l'azote ne présentent aucune difficulté spéciale; en voici les résultats :

Substance.....	0,2608
Eau.....	0,1299
CO^2	0,6367
Substance.....	0,3215
Azote (à 12° sous 754 ^{mm}).....	35 ^{cc} ,4

Théorie pour
 $\text{PClN}^4\text{C}^{14}\text{H}^{21}=134,3$.

soit	H 0/0 ...	5.53	5.52
	C 0/0.....	66.57	66.28
	N 0/0.....	13.09	12.88

(1) Quand on entraîne à la vapeur d'eau après l'avoir alcalinisée, la liqueur obtenue comme on vient de le dire au cours du traitement, on trouve dans le

Le chlore et le phosphore ont été dosés après oxydation totale par l'acide nitrique (Carius) et les résultats obtenus sont :

	Substance		0 ^{gr} ,5748
	AgCl		0,1920
	P ² O ⁷ Mg ²		0,1574
		Théorie.	
soit	Cl 0/0	8.26	8.17
	P 0/0	7.64	7.173

La cryoscopie dans le phénol réussit très bien et a donné :

$$P = 22^{\text{gr}},691; \quad p = 0^{\text{gr}},753; \quad a = 0^{\circ},55; \quad K = 7400$$

$$M = K \frac{p}{a \cdot P} = 446,3, \text{ au lieu de } 434,5.$$

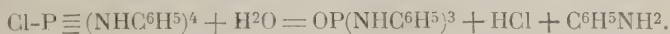
Le dosage du chlore peut être fait beaucoup plus rapidement que par la méthode Carius; il suffit, en effet, de traiter la substance en présence d'alcool par un alcali ou l'éthylate de sodium exempts d'halogènes, ou par de l'acide sulfurique; dans les deux cas, le chlore s'élimine sous forme de chlorure ou d'HCl; on le dose après avoir coulé dans l'eau et après avoir filtré la liqueur pour la débarrasser des produits insolubles formés, l'opération est extrêmement rapide; voici quelques-uns des résultats observés :

I	Substance	0 ^{gr} ,8370
	AgCl	0,280
	Substance	1,3255
	AgCl	0,4339
	Cl 0/0	8.27
	Cl 0/0	8.09
II	Substance 24 cc. d'NO ³ Ag (N/10)	0 ^{gr} ,9046
	Cl 0/0	8.24
III	Subst. (ppté par SO ⁴ H ²) consomment 15 ^{cc} ,5 ..	0 ^{gr} ,6731
	Cl 0/0	8.17
	Théorie	8.17

Dans le premier cas, quand on emploie de la potasse alcoolique ou de l'éthylate de sodium et que l'alcool n'est pas absolu, on constate qu'il se forme de l'aniline qui passe également en solu-

cas de l'o.-toluidine et de l'as.-m.-xylidine un peu d'amines secondaires, genre diphenylamine obtenues par l'action des amines sur leur chlorhydrate, tandis qu'avec l'aniline, on n'observe que des traces de diphenylamine.

tion aqueuse et qu'on peut aussi doser, soit par une liqueur de brome, soit par copulation avec une solution très étendue de β -naphtol titrée (1). Par cette dernière méthode 5 gr. de chlorhydrate traités par 0^{gr},3 de sodium préalablement dissous dans l'alcool ont donné une liqueur étendue à 4 litres dont 500 cc. consomment 140 cc. d'une liqueur de β -naphtol à 1 mol. = 100 litres, ce résultat correspond à 90^{gr},51 d'aniline par molécule du sel initial, c'est-à-dire que cette molécule a perdu une molécule de chlorhydrate d'aniline (théorie 93 gr. d'aniline); quant au produit formé, il est recueilli sur filtre, séché, puis cristallisé dans l'alcool; il fond à 212° et présente les caractères de l'anilide orthophosphorique $O=P\equiv NHC^6H^5)^3$, formé sous l'influence de l'eau par la réaction



je reviendrai plus loin sur cette réaction.

b) Azotate $NO_3^H, P \begin{smallmatrix} \diagup NC^6H^5 \\ \diagdown (NHC^6H^5)^3 \end{smallmatrix}$. — S'obtient en ajoutant à la

solution alcoolique du chlorhydrate, la quantité rigoureusement calculée d'azotate d'argent préalablement dissous dans l'alcool; de suite il se fait du chlorure d'argent qu'on sépare par filtration de la liqueur bouillante; celle-ci est concentrée puis abandonnée à refroidir; elle dépose de belles aiguilles soyeuses fondant à 240°; le rendement est intégral et la liqueur reste neutre. Pour éviter d'avoir à concentrer la liqueur d'azotate, on peut opérer en présence d'un excès initial de chlorhydrate non dissous; la liqueur filtrée après une ébullition prolongée donne rapidement une belle

(1) Reverdin et de la Harpe ont décrit (*D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 1004) un procédé de dosage de l'aniline par copulation au moyen d'une liqueur titrée de β -naphtoldisulfonate de sodium-3.6 (sel R); la matière colorante azoïque formée étant soluble dans l'eau, on la précipite par le sel marin et dans la liqueur filtrée on recherche l'excès soit d'aniline diazotée (difficile à retrouver), soit de sel R; mais on n'obtient que très difficilement des liqueurs incolores, ce qui est cependant une condition essentielle pour que la méthode soit sensible. Conformément au procédé employé dans la pratique industrielle, j'utilise au lieu de sel R du β -naphtol; le colorant obtenu étant insoluble dans l'eau il n'y a pas besoin de saler la liqueur qui par simple filtration est tout-à-fait incolore; ce procédé présente l'inconvénient que la liqueur de β -naphtol s'altère assez rapidement; aussi ne faut-il l'employer qu'après un dosage comparatif contre une liqueur titrée de chlorhydrate d'aniline. Il faut avoir bien soin, au moment de la diazotation d'opérer en liqueur très étendue et soigneusement refroidie au voisinage de zéro. Avec ces précautions, la méthode est très expéditive et précise.

cristallisation. Le produit ainsi obtenu a la formule indiquée plus haut et donne à l'analyse :

	Substance	0 ^{gr} ,1840
	Azote (à 15° sous 763 ^{mm}).....	23 ^{cc} ,4
soit	N 0/0.....	15.14
	Théorie.....	15.18

il est facilement décomposé par la soude alcoolique qui donne de l'azotate de sodium et suivant qu'on opère à l'abri ou en présence d'eau, un corps fondant à 232° qui est la base elle-même ou un corps fondant à 212° : anilide o.-phosphorique.

c) *Sulfates*. — J'ai obtenu deux sulfates, l'un neutre, l'autre acide.

Sulfate neutre $\text{SO}^4\text{H}^2[\text{PN}^4\text{C}^{24}\text{H}^{23}]^2=894$. — S'obtient très facilement en ajoutant à la solution alcoolique du chlorhydrate une liqueur aqueuse ou hydro-alcoolique d'acide sulfurique (1 mol. dans 200 à 2000 cc.); de suite il se forme un abondant précipité blanc cristallin et on cesse d'ajouter l'acide quand le précipité n'augmente plus ; le corps obtenu est recueilli sur filtre, lavé à l'alcool et séché ; c'est le sulfate neutre fondant, assez mal, à 312-313°. La réaction ci-dessus est une double décomposition qui met en liberté la quantité d'HCl correspondant à l' SO^4H^2 utilisé au cours de l'opération le titre acide reste invariable, mais on reconnaît aisément la présence d'HCl qu'on peut doser : 0^{gr},8088 de chlorhydrate donne 0^{gr},27 AgCl ; donc Cl 0/0, 8.25, il n'y a pas trace d'aniline libre. Ce sulfate est extrêmement peu soluble dans l'alcool légèrement aqueux puisque 0^{gr},6731 de sel initial laisse sur filtre un poids de 0^{gr},6665 de sulfate, au lieu de 0^{gr},6924.

Le dosage du soufre a été effectué en traitant la substance par de la soude alcoolique, puis par de l'eau qui enlève le sulfate de Na ; celui-ci est évalué sous forme de SO^4Ba ; le dosage du phosphore se fait après oxydation totale.

	Substance.....	1,1649 ^{gr}
	—	0,8140
	SO^4Ba obtenu.....	0,3056
	—	0,2116
soit	S 0/0	3.60
	S 0/0	3.569
	Théorie.....	3.58
	Substance	0,8140 ^{gr}
	$\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$ obtenu	0,1920
soit	P 0/0.....	6.58
	Théorie.....	6.93

Sulfate acide $\text{SO}^4\text{H}\cdot\text{P}\equiv(\text{NHC}^6\text{H}^5)^4=496$. — Il s'obtient comme le précédent, mais en augmentant la dose d'acide sulfurique qui doit être en excès et en faisant bouillir la liqueur en présence du précipité formé tout d'abord et qui persiste en partie au cours de cette ébullition ; on l'obtient encore en évaporant la liqueur qui a laissé déposer le sel précédent. Le dosage du S et du P a été fait sur un même échantillon qui a été oxydé par la méthode Carius ; la liqueur qui contient les deux acides est partagée en deux parties égales.

	Substance.....	0 ^{gr} ,4365
	SO^4Ba obtenu.....	0,2037
soit	S 0/0.....	6.407
	Théorie.....	6.45
	$\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$ obtenu.....	0 ^{gr} ,1013
soit	P 0/0.....	6.47
	Théorie.....	6.25

d) *Chloroplatinate*. $\text{PtCl}^4, 2[\text{PCl}(\text{AzHC}^6\text{H}^5)_4] = 1205,5$. — Pour achever de déterminer le caractère salin du produit obtenu directement avec l'aniline et PCl^3 , j'ai tenté d'obtenir sa combinaison avec le chlorure platinique ; elle se forme facilement en mélangeant les liqueurs alcooliques des deux composants en proportion théorique ; la liqueur résultante d'abord limpide se trouble très vite et laisse déposer de beaux cristaux jaunes dont la teneur en platine correspond à la formule ci-dessus et dont une ébullition prolongée avec de l'alcool provoque la décomposition, il se fait un dépôt floconneux noir de platine et la liqueur filtrée précipite de suite quand on y ajoute une trace d'acide sulfurique. La teneur en platine a été déterminée par calcination :

	Substance.....	0 ^{gr} ,7950
	Pt obtenu.....	0,1290
soit	Pt 0/0.....	16.22
	Théorie.....	16.13

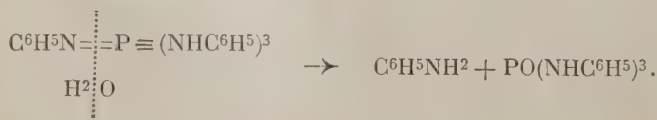
e) *Base phospho-azotée : trianilidophosphophénylimide* : $\text{C}^6\text{H}^5\text{N}=\text{P}=(\text{NHC}^6\text{H}^5)^3=398$. — Ce composé s'obtient à l'aide d'un de ses sels, de préférence le chlorhydrate, mais la préparation exige quelques précautions. A 25 gr. de sel initial placés dans 1 litre d'alcool absolu bouillant, on ajoute la quantité exactement calculée (molécule à molécule) d'éthylate de sodium dissous dans l'alcool absolu et titré ; il se dépose du chlorure de sodium qu'on sépare par filtration ; la liqueur en refroidissant laisse déposer de

belles aiguilles incolores qui sont la base cherchée; mais le rendement est faible car ce nouveau composé étant plus soluble dans l'alcool froid que le corps générateur, il reste partiellement en solution. On peut il est vrai évaporer la liqueur, mais au cours de cette opération, il se forme presque toujours de l'aniline, qui ne s'était pas manifestée jusque là et qui provient de l'action de l'eau dont il est bien difficile d'éviter absolument l'accès. Aussi est-il préférable de mettre le sel initial en présence d'une quantité d'alcool insuffisante pour le dissoudre à l'ébullition et d'ajouter l'éthylate de sodium, en agitant constamment une filtration rapide de la liqueur bouillante sépare NaCl et à froid la cristallisation commence de suite; on arrive ainsi à un rendement satisfaisant d'environ 70 0/0, le reste du produit se retrouve sous forme d'anilide o.-phosphorique (1 gr. suffit pour détruire 22^{gr},11 de base phospho-azotée). Dans cette opération, on peut remplacer l'éthylate de Na par un autre alcoolate, le résultat est le même; ou bien par de la potasse ou de la soude alcoolique, on a bien encore la même base, mais cette fois avec un rendement infime en raison de l'action de l'eau. Enfin on emploie avec avantage l'azotate qui est beaucoup plus soluble dans l'alcool que le chlorhydrate.

La base anilido-phospho-azotée obtenue ci-dessus fond à 232° et s'obtient de suite tout-à-fait pure, comme l'indiquent les résultats suivants :

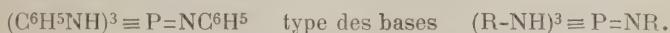
	Substance.....	0,2915 ^{gr}
	—	0,245
	Azote trouvé (à 13° sous 751 ^{mm}).....	34 ^{cc} ,5
	— (à 11° sous 764 ^{mm}).....	28 ^{cc} ,5
soit	N 0/0.....	13.82
	N 0/0.....	14.06
	Théorie.....	14.07
	Substance.....	0,892 ^{gr}
	P ² O ⁷ Mg ² trouvé	0,2535
soit	P 0/0.....	7.93
	Théorie.....	7.78

elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool où elle est alors très sensible à l'action de l'eau qui la scinde en aniline et anilide o.-phosphorique d'après :



En liqueur alcoolique, cette base reproduit avec la plus grande facilité ses différents sels particulièrement le chlorhydrate ou le sulfate neutre en donnant une liqueur neutre si on a eu soin d'employer la quantité théorique d'acide; elle fixe donc une molécule d'hydracide qui peut assez aisément être éliminée ensuite.

Comme il n'y a aucun doute sur la constitution du chlorhydrate en raison de son mode de formation, il faut admettre que la base contient un groupe $P=N$ analogue à celui des azoïques $N=N$ et que c'est dans cette particularité de la molécule que réside la fonction basique. La salification se fait comme dans le cas de l'ammoniaque et des amines dont elle est le type par juxtaposition de la molécule d'acide et de celle de base, c'est pour mettre cette propriété en évidence qu'il convient de donner à cette base la formule de constitution



Les propriétés basiques sont d'ailleurs faibles car il n'a pas été possible jusqu'ici d'obtenir de sels cristallisés avec les acides organiques, comme l'acide acétique.

II. — Produits dérivés de l'*o*.-toluidine.

a) *Chlorhydrate de tri-o.-toluidophosphotoluylimide* ou *chlorphosphotétra-orthotoluide* (1) $Cl-P \equiv (NHC^6H^4-CH^3)^4 = 490,5$. —

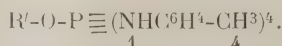
Obtenu comme je l'ai indiqué ci-dessus, avec un rendement satisfaisant si on a soin de maintenir l'amine à l'ébullition pendant plusieurs jours, le produit est pur de premier jet, mais composé de cristaux très petits; on l'obtient en cristaux plus volumineux sous forme de belles aiguilles de 2 à 3 mm. en le dissolvant dans l'alcool bouillant et en laissant ensuite refroidir; l'analyse a porté sur la détermination du chlore (déplacement par un alcali, qui en présence d'eau donne un chlorure, de l'*o*.-toluidine et la *o*.-toluide-*o*.-phosphorique, F. 220°) sur celle de l'azote et sur celle du phosphore.

	Subst. (brute) exige 21 ^{cc} ,6 NO ³ Ag (N/10)....	1,0433 ^{gr}
	— (recrist.) exige 19 ^{cc} ,5 NO ³ Ag (N/10)..<	0,9609
	— — 17 cc. — ..	0,8151
soit	Cl 0/0.....	7.34
	Cl 0/0	7.20
	Cl 0/0	7.40
	Théorie.....	7.23

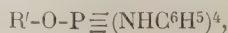
(1) Signalé rapidement par Gilpin (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 352).

	Substance (azote 27 ^{cc} ,8 à 13° sous 744 ^{mm})....	0,2780 ^{gr}
	— (azote 22 ^{cc} ,5 à 12° sous 761 ^{mm})....	0,2340
	— (azote 29 ^{cc} ,5 à 13° sous 768 ^{mm})....	0,3030
soit	N 0/0.....	11.69
	N 0/0.....	11.53
	N 0/0.....	11.74
	Théorie.....	11.41
	Substance.....	0,5090 ^{gr}
	P ² O ⁷ Mg ²	0,1167
soit	P 0/0.....	6.40
	Théorie.....	6.32

Ce sel fond assez mal à 254° et se décompose; il est très sensible à l'action des alcalis ou des alcoolates qui lui enlèvent en solution alcoolique, une molécule HCl; quand on opère en présence d'eau, même en faible quantité, il y a en outre mise en liberté d'une molécule d'o-toluidine par molécule de sel et ceci indique une décomposition analogue à celle qui a été décrite pour le cas du sel-type dérivé de l'aniline. Quand on opère en milieu anhydre, le corps formé, en même temps que HCl varie avec la nature de l'alcoolate employé R'(ONa); je reviendrai dans un autre mémoire sur cette particularité et je montrerai qu'elle est due à la formation de composés du type :



Je rappelle que cette singularité ne se produit pas avec le chlorhydrate phospho-azoté qui dérive de l'aniline; il en est résulté que je n'ai pas pu obtenir de composés de la forme :



ni préparer la base phospho-azotée dérivée de l'o-toluidine, alors que ses sels sont parfaitement stables.

Une autre différence qui mérite d'être signalée consiste en ce que la solution alcoolique du chlorhydrate étudié en ce moment ne donne aucun précipité avec SO⁴H² alors que le chlorhydrate anilidé donne un précipité caractéristique.

b) Azotate NO³-P $\equiv$ $\underset{1}{[NHC^6H^4-CH^3]}_4$ = 517. — Très belles aiguilles soyeuses fondant à 250°, puis se décomposant au delà, qu'on obtient par double décomposition entre le précédent et NO³Ag mis tous deux en solution alcoolique; après séparation de

AgCl on concentre la liqueur et on abandonne au refroidissement lent. L'analyse donne les résultats suivants :

	Substance (azote 28 ^{cc} ,1 à 10° sous 768 ^{mm})....	0,2543 ^{gr}
	— (azote 31 ^{cc} ,2 à 15°,5 sous 737 ^{mm})...	0,2646
soit	N 0/0.....	13.47
	N 0/0.....	13.53
	Théorie.....	13.53

Ce corps est très facilement décomposé par les alcalis alcooliques en azotate alcalin, o.-toluidine et o.-toluide o.-phosphorique.

c) *Chloroplatinate* $\text{PtCl}_4 \cdot 2[\text{PtCl}(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)^4] = 1317,5$. — S'obtient assez difficilement en petits cristaux d'un jaune rosé terne quand on mélange les solutions alcooliques bouillantes des deux composants; le dépôt assez peu abondant, même après refroidissement, augmente quand on chauffe à diverses reprises, ou quand on ajoute de l'eau avec précaution. Ce sel ne fond pas, mais noircit en se décomposant vers 235-240°; dans l'alcool bouillant, il se scinde très rapidement avec apparition de flocons noirs et de $\text{PtCl}(\text{NHC}_7\text{H}_7)^4$. L'analyse (dosage du Pt) a donné :

Substance	0,3730 ^{gr}
—	0,4854
Platine (par calcination)	0,0538
—	0,0715
Pt 0/0.....	14.42
Pt 0/0.....	14.73
Théorie.....	14.76

III. — Produits dérivés de l'as-m.-xylidine (1).

Au cours de son travail, Gilpin n'avait fait réagir sur PtCl_5 que l'aniline et les deux toluidines ortho et para, et les indications relatives aux corps dérivés de ces deux dernières amines sont extrêmement sommaires. Dans le but de vérifier si les différences assez profondes observées entre les dérivés anilidés d'une part et les dérivés o.-toluidés d'autre part, j'ai préparé et étudié les corps obtenus avec l'as-m.-xylidine; ils viennent se ranger à côté de ceux que l'on prépare avec l'o.-toluidine (2).

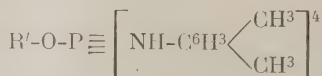
(1) L'amine employée dans ces essais et le 1-amido-2.4-xylène bouillant à 214°.

(2) Il est probable qu'il en serait de même pour ceux qui dériveraient des m. et p.-toluidines, et des xylidines, mais cette supposition n'a pas été soumise au contrôle expérimental.

a) *Chlorhydrate de tri-as-m.-xylido-phospho-as-m.-xylylimide*
 $\text{Cl-P}\left[\text{NH-C}^6\text{H}_3\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}\right]^4 = 546,5$. — Se prépare comme les deux autres chlorhydrates en observant les mêmes précautions et se présente avec les mêmes caractères généraux et surtout une solubilité extrêmement faible dans l'alcool bouillant qui rend très laborieuse la préparation d'échantillons bien cristallisés; heureusement, le produit brut bien lavé à l'alcool est pur et n'a besoin d'aucune cristallisation ultérieure; il fond à 264°. L'analyse a donné :

	Substance (exige 18 ^{cc} ,1 NO ³ Ag (N/10)	0 ^{gr} ,9905
	— (brut) exige 7 ^{cc} ,5 NO ³ Ag (N/10) ..	0,4026
soit	Cl 0/0.....	6.48
	Cl 0/0.....	6.61
	Théorie.....	6.49
	Substance (azote 32 ^{cc} ,3 à 13° sous 743 ^{mm})....	0 ^{gr} ,3685
	— (azote 24 ^{cc} ,1 à 9° sous 753 ^{mm})....	0,2800
	— (azote 20 ^{cc} ,6 à 17° sous 763 ^{mm})....	0,2400
soit	N 0/0	10.20
	N 0/0.....	10.32
	N 0/0.....	10.14
	Théorie.....	10.24

Ce sel, très sensible à l'action des alcalis et des alcoolates R'ONa, donne dans le 2^e cas, à l'abri de toute trace d'eau des composés variables avec l'alcool employé et de formule :



de tous points analogues à ceux qui dérivent de l'o-toluidine; dans le 1^{er} cas, une molécule de chlorhydrate donne une molécule HCl, une molécule de xylidine et une de as-m-xylido-o-phosphorique $\text{O=P} \equiv \left[\text{NHC}^6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right]^3$, dans les cas autres étudiés jusqu'ici.

0^{gr},9905 ont donné après traitement à la potasse alcoolique, puis à l'eau une liqueur ramenée à 250 cc. dont 50 cc. consomment 3^{cc},55 de β-naphtol à 1 mol. = 10 litres, ce qui correspond pour 546^{gr},5 = 1 mol. de chlorhydrate à 9^{lit},81 de naphtol ou 118^{gr},6 de xylidine au lieu de 121 gr. (théorie).

b) *Azotate* $\text{NO}^3\text{-P} \equiv \left[\text{NH-C}^6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right]^4 = 573$. — Magnifiques aiguilles soyeuses obtenues par double décomposition entre le

chlorhydrate et l'azotate d'argent en milieu alcoolique; décomposable par les alcalis alcooliques en présence d'un peu d'eau; l'analyse a donné :

	Substance (azote 25 ^{co} ,9 à 19° sous 765 ^{mm})....	0,2550 ^{gr}
	— (azote 27 ^{co} .8 à 12° sous 759 ^{mm})....	0,2740
soit	N 0'0.....	11.96
	N 0 0.....	12.04
	Théorie.....	12.21

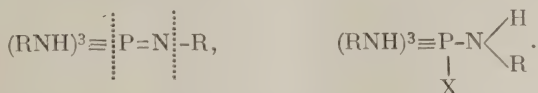
c) *Chloroplatinate* $\text{PtCl}_4 \cdot 2[\text{PCl}(\text{NC}^8\text{H}^9)_4] = 1429,5$. — S'obtient comme les sels correspondants anilidé et toluidé, mais plus difficilement encore que ce dernier, sous forme d'un précipité cristallin, brun rosé dont le point de fusion n'est pas net, mais qui se décompose vers 260°; quand on emploie une liqueur alcoolique bouillante saturée du chlorhydrate de la base phospho-azotée et qu'on lui ajoute la quantité théorique de PtCl_4 ou un excès, la précipitation à froid est environ le tiers de ce qu'on pourrait attendre théoriquement. Le produit est pur comme l'indique l'analyse suivante :

	Substance.....	0,5690 ^{gr}
	Pt (par calcination).....	0,0792
soit	Pt 0/0.....	13.91
	Théorie.....	13.60

Conclusions. — Il résulte de ce qui précède :

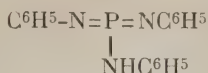
1° Que l'impossibilité observée par Gilpin, de remplacer dans PCl_5 les 5 atomes de chlore par 5 restes d'amines cycliques se confirme et s'étend jusqu'à l'as-m.-xylidine;

2° Que les produits obtenus $\text{PCl}(\text{NHR})_4$ sont des chlorhydrates de bases phospho-azotées monoacides, se salifiant comme l'ammoniac par simple fixation des éléments d'une molécule d'acide et donnant des chloroplatinates cristallisés; ces bases contiennent un groupe $\text{P}=\text{N}$ sur lequel se fait la fixation des éléments de l'acide XH ; ces bases et leurs sels ont respectivement pour formule :



3° Que ces sels, très sensibles à l'action des alcalis aqueux en milieu alcoolique sont décomposés en acide, amine et dérivé arylamidé de l'acide orthophosphorique; on reviendra plus loin sur

cette réaction pour démontrer la non-existence d'un composé signalé par Gilpin (*Ann. chem. Journ.*, 1902, t. 27, p. 444) :



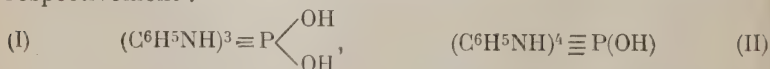
4° Que des diverses bases phospho-azotées du type général $\text{RN}=\text{P}\equiv(\text{NHR})^3$ seule, celle qui dérive de l'aniline a pu être isolée. Appliquée aux sels dérivés de l'o.-toluidine et de l'as-m.-xylidine, la méthode qui donne cette base, amène ici des résultats différents : formation de composés qui dérivent de l'acide pentaphosphorique $\text{P}(\text{OH})^5$ dont ils sont une fois éther-sel et quatre fois amidé avec le type général $\text{R}'\text{-O-P}\equiv(\text{NHR})^4$. Ces corps seront étudiés dans un mémoire ultérieur sous le nom d'éthéro-bases phospho-azotées.

(Institut de chimie de Lille.)

N° 10. — Sur quelques dérivés de l'acide phosphorique pentabasique $\text{P}(\text{OH})^5$ (1) ; par M. P. LEMOULT.

L'acide phosphorique pentabasique $\text{P}(\text{OH})^5$ n'est pas connu, pas plus que ses sels, ni ses éthers, ni ses amides ; cependant l'existence de son chlorure d'acide PCl^5 et des chlorures de ses divers anhydrides : POCl^3 et PO^2Cl par exemple laisse supposer la possibilité d'obtenir des dérivés organiques pentasubstitués du phosphore.

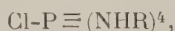
On connaît bien quelques composés dans lesquels on retrouve la trace de l'existence de l'acide pentaphosphorique, par exemple ceux qu'ont signalés Michaelis et E. Silberstein (*D. ch. G.*, t. 29, p. 716, 1896) : 1° $(\text{C}^6\text{H}^5\text{NH})^3\text{P}=\text{O}, \text{H}^2\text{O}$, obtenu en chauffant avec de l'eau, ou des alcalis à 150°, l'oxyphosphazobenzénanilide $\text{C}^6\text{H}^5\text{N}=\overset{\text{P}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{-NH.C}^6\text{H}^5$ (il se fait en même temps de l'acide o.-phosphorique et de l'aniline) ; 2° $(\text{C}^6\text{H}^5\text{NH})^3\equiv\text{P}=\text{O}, \text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$, corps peu stable, obtenu en chauffant la même matière première avec de l'aniline. Les formules de ces composés peuvent, en effet, s'écrire respectivement :



(1) Voir LEMOULT, *C. R.*, août 1904, t. 139, p. 409.

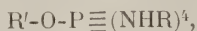
mais, outre qu'il ne s'agit là que d'une interprétation de formules, ce que l'on sait du composé $(C^6H^5NH)^4 \equiv P-Cl$ et de sa manière de se comporter avec les alcalis (1) rend plus que douteuse la formule (II); d'ailleurs, Michaelis et Silberstein n'insistent pas sur la relation des composés en question et de $P(OH)^5$.

J'ai obtenu des composés pentasubstitués du phosphore dans la formation desquels on peut suivre pas à pas la disparition successive des atomes de chlore du PCl^5 matière première initiale. et leur remplacement par des restes organiques tels que RNH et $R'-O-$; la première étape importante de cette évolution successive de la molécule est constituée par des corps quatre fois amidés et une fois chloré dont le type est :



Les composés en question sont obtenus par l'action sur ces corps, mis en solution alcoolique, des alcoolates de sodium $R'ONa$.

Par une singularité assez inattendue, quand le reste R est le phényle, le résultat de l'action est indépendant du radical R' ; c'est toujours la base phospho-azo-anilidée $C^6H^5N = P(NHC^6H^5)^3$ qui se forme tandis que si le reste R est l'o.-tolyle ou l'as. m.-xylyle (les seuls que j'ai utilisés dans cette étude) les produits obtenus varient suivant que l'on emploie, par exemple, le méthylate ou l'éthylate de sodium et appartiennent au type général



composés dans lesquels se trouve réalisée la pentasubstitution cherchée; cette formule résulte tout naturellement du fait qu'il s'est produit au cours de l'action une molécule de $NaCl$ ce qui s'interprète de la manière suivante



Cette substitution se fait en milieu alcoolique et il est indispensable d'employer des réactifs absolument exempts d'eau; sans cela on voit apparaître l'amine $R-NH^2$ et on ne trouve plus que les composés déjà connus $(NH-R)^3 \equiv P=O$. Cette nécessité d'opérer dans l'alcool amène d'ailleurs une complication de la molécule; celle-ci entraîne en cristallisant une molécule d'alcool et les cris-

(1) LEMOULT, *Bull. Soc. chim.*, mémoire précédent.

taux obtenus, qui sont très beaux dans tous les cas, ont pour formule :



Les composés de ce type nouveau, dont on pourrait préparer un très grand nombre (je me suis borné à trois d'entre eux) sont parfaitement stables à l'état sec et se sont conservés pendant plus d'une année sans altération; mais en présence des acides minéraux, en particulier HCl, ils sont de suite altérés; ils reproduisent les chlorhydrates initiaux que l'on peut, par ce procédé, obtenir en assez grande quantité très bien cristallisés.

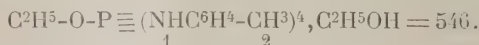
Par cette propriété, ces composés tiennent donc la place des bases phospho-azo-toluidée et xylidée inconnues; comme d'autre part, ils tiennent également cette place par leur mode de formation, je leur ai donné, pour simplifier, le nom d'éthéro-bases phospho-azotées.

Elles fondent à température relativement basse, en dégageant des bulles gazeuses, puis en se solidifiant à nouveau.

Sous l'action de l'eau, en présence ou non d'alcool, ces éthéro-bases sont décomposées



1° *Ethoxyphosphotétra-o.-toluide*



— On met en solution dans le minimum d'alcool éthylique absolu bouillant 1/20 mol., 24^{gr},55 de chlorhydrate de la base phospho-azotée d'o.-toluidine et on y ajoute 50 cc. d'une solution obtenue au moyen de 2 gr. de Na dans 100 cc. d'alcool absolu; de suite, il se fait un dépôt très net de NaCl et. après avoir fait bouillir quelques instants, on filtre en ayant bien soin d'opérer rapidement et d'éviter la présence de l'eau sur le filtre, l'entonnoir et le récipient que l'on bouche hermétiquement; à froid, il se dépose de très belles paillettes cristallines blanches, d'aspect nacré, on en peut recueillir 17 gr. (Rendement 62,3 0/0), une nouvelle cristallisation est inutile, le produit étant pur, comme on le verra plus loin. La concentration de la liqueur-mère qui est restée neutre et ne contient pas d'o.-toluidine libre, est presque inutile, car, à moins d'opérer extrêmement vite, on ne retrouve que de la tri-o.-toluide-o.-phosphorique et de l'o.-toluidine, par suite de la destruction de l'éthéro-base par l'eau.

Cette éthéro-base fond très nettement à 114°, dégage quelques

bulles gazeuses, puis se solidifie pour se décomposer si on continue à chauffer. L'analyse a donné :

Substance (azote 26 ^{cc} ,9 à 17° sous 765 ^{mm})....	0,2980 ^{gr}
— (azote 30 ^{cc} ,6 à 19° sous 762 ^{mm})....	0,3350
— (azote 28 ^{cc} ,1 à 18° sous 759 ^{mm})....	0,3110
N 0/0.....	10.69
N 0/0.....	10.71
N 0/0.....	10.59
Substance.....	1,1500 ^{gr}
P ² O ⁷ Mg ²	0,2481
Pt 0/0.....	6.02

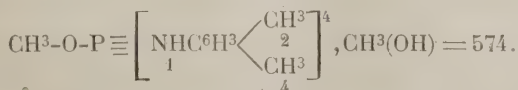
Si on compare ces résultats aux valeurs calculées d'après les deux formules possibles, avec ou sans alcool de cristallisation, à savoir :

	N 0/0.	P 0/0.
Trouvé.....	10.66 (moy.)	6.02
(I) C ² H ⁵ -O-P(NC ⁷ H ⁸) ⁴ , C ² H ⁵ OH = 546.....	10.25	5.67
(II) C ² H ⁵ -O-P(NHC ⁶ H ⁴ -CH ³) ⁴ = 500.....	11.20	6.2

on voit qu'ils s'accordent le mieux avec la formule donnée ci-dessus (I).

Une preuve de l'existence de cette molécule d'alcool supplémentaire est donnée par la transformation de l'éthéro-base en chlorhydrate ; celui-ci étant très peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau alcoolisée qui n'a aucune action sur lui, on peut aisément le recueillir en totalité et le peser après l'avoir séché. 1^{gr},2503 d'éthéro-base dissoute dans l'alcool absolu, reçoit peu à peu une solution d'HCl dans l'alcool absolu ; la liqueur reste d'abord neutre, puis on met un excès d'acide ; le précipité cristallin formé pèse 1^{gr},0444 ; on étend d'eau, ce qui provoque une très légère précipitation sans apparition d'o.-toluidine ; le nouveau précipité pèse 0,0764, soit pour l'ensemble 1^{gr},1208 ; un dosage de chlore donne pour le tout Cl 0/0 7.20, théorie, 7.24. La quantité de chlorhydrate attendue est 1^{gr},1232 pour la formule (I) et 1^{gr},2265 pour la formule (II), ce qui justifie l'opinion donnée plus haut.

2° Méthoxy-phospho-tétra-as-m.-xylide



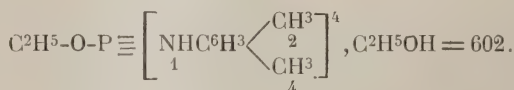
— 1,20 de molécule, soit 27^{gr},3 de chlorhydrate de base phospho-

xylidée as. m., mis en solution dans l'alcool méthylique pur bouillant, reçoit la quantité théorique d'une solution de méthylate de sodium dans le même solvant ; avec les mêmes précautions que ci-dessus, on sépare le NaCl et on recueille après refroidissement de la liqueur filtrée 13 gr. de produit cherché, cristallisé sous forme de très belles paillettes. En reprenant avec la liqueur-mère, le produit resté sur filtre, on a une nouvelle cristallisation de 4 gr., formée de très beaux et gros cristaux nacrés [par concentration, la liqueur qui, au début, précipitait encore par HCl, s'altère et ne donne que PO(NHC⁸H⁹), F. 225°].

Les deux échantillons obtenus fondent à 98° en dégageant des bulles gazeuses et ne constituent qu'un même produit (Rendement 59,2 0/0) celui dont la formule a été donnée ci-dessus ; en voici l'analyse :

Substance (azote 25 ^{cc} ,2 à 18° sous 762 ^{mm})....	0,2960 ^{gr}
— (azote 24 ^{cc} ,3 à 19° sous 762 ^{mm})....	0,2850
N 0/0.....	10.08
N 0/0.....	9.91
Théorie.....	9.75

3° *Ethoxy phosphotétra as. m.-xylide*



— On met dans un litre d'alcool absolu qu'on porte à l'ébullition, 49 gr. (1/10 de mol.) du chlorhydrate de la base phospho-as.-m.-xylidée dont une notable partie reste insoluble ; on y ajoute alors la quantité voulue d'éthylate de Na en liqueur alcoolique titrée et, après quelques minutes d'ébullition, on obtient une liqueur limpide, tout le chlorhydrate organique s'étant dissous tandis que le NaCl formé se rassemble au fond du ballon, on filtre rapidement. La liqueur claire qui passe ne contient pas de xylidine libre et laisse déposer 14 gr. de l'éthéro-base cristallisée en fines aiguilles. Il s'est produit sur le filtre une abondante cristallisation qui maintenue à l'abri de l'air humide est ensuite reprise par la liqueur-mère du premier dépôt ; cette solution donne à nouveau 14 gr. de produit cristallisé et une nouvelle extraction donne encore 14 gr. du même corps. La liqueur finale contient encore un peu de cette substance, car elle donne avec HCl un précipité cristallin, mais elle contient déjà de la xylidine libre en abondance et quand on essaie d'isoler par concentration le corps dissous, on ne trouve

que le composé $\text{PO}(\text{NHC}^8\text{H}^9)^3$ (environ 4 à 5 gr.). Les diverses portions qui fondent toutes à 107° , forment un total de 42 gr., soit un rendement de 70 0/0; elles constituent le composé cherché comme le démontrent les analyses suivantes :

Substance	0,2067 ^{gr}
CO^2	0,5451
H^2O	0,1596
C 0/0	71.92
H 0/0	8.57

Substance (azote 25 ^{cc} ,3 à 17° sous 763 ^{mm})	0,3130 ^{gr}
— (azote 19 ^{cc} ,7 à 16° sous 765 ^{mm})	0,2440
— (azote 24 ^{cc} ,8 à 16° sous 764 ^{mm})	0,3055
— (azote 20 ^{cc} ,7 à 11° sous 767 ^{mm})	0,2590
N 0/0	9.55
N 0/0	9.60
N 0/0	9.64
N 0/0	9.70
Moyenne	9.62

Substance	1,0735 ^{gr}
$\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$	0,2105
P 0/0	5.47

Ces résultats sont conformes à la formule donnée plus haut et ne s'accordent pas avec ceux qui correspondraient à la formule sans alcool de cristallisation.

	C.	H.	N.	P.	O.	
Trouvé	71.92	8.57	9.62	5.47	4.42	(diff.)
Form. avec $\text{C}^2\text{H}^5(\text{OH})=602$..	71.76	8.47	9.30	5.14	5.33	} calc.
Form. sans $\text{C}^2\text{H}^5(\text{OH})=556$..	73.38	8.09	10.07	5.57	2.89	

mais afin d'établir plus rigoureusement l'existence de cette molécule supplémentaire, on évalue par cryoscopie le poids moléculaire de ce composé et d'autre part on le transforme en chlorhydrate de la base phosphoxylidée ou bien en trixylide o.-phosphorique que l'on pèse.

1° La détermination cryoscopique a été faite dans le nitrobenzène et a donné :

$$M = \frac{7070.0,952}{0^{\circ},88.26,403} = 289,7.$$

cette valeur 289,7 est voisine de la moitié de 602, ce qui indique que la molécule a été scindée en deux et démontre, par suite, sa complexité;

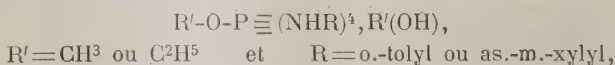
2° 1^{gr},8 d'éthéro-base as. m.-xylidée traité en solution alcoolique

par HCl alcoolique donne un dépôt cristallin de $\text{PCl}(\text{NHC}^8\text{H}^9)^4$ qui pèse $1^{\text{gr}},6309$ (et contient 6,49 0/0 de chlore, théorie : 6,49); le poids attendu d'après la formule adoptée était $1^{\text{gr}},6340$, tandis que la formule moins complexe faisait prévoir $1^{\text{gr}},7690$;

3° $1^{\text{gr}},1074$ de la même éthéro-base traitée par la potasse aqueuse donne d'abord une huile épaisse, puis au bout de quelques instants un corps solide; on étend d'eau et recueille après lavages soignés une substance qui pèse $0^{\text{gr}},7533$ et qui cristallisée dans l'alcool fond à 225° et contient 10,52 0/0 d'azote; elle s'identifie avec le corps $\text{PO}(\text{NHC}^8\text{H}^9)^3$ (théorie : N 0/0 10.31); la quantité de xylide phosphorique attendue était $0^{\text{gr}},7487$ et non $0^{\text{gr}},8106$ (formule sans alcool).

Quant à la liqueur aqueuse, elle contient de la xylidine et si on a eu soin d'éviter l'évaporation de l'amine, on retrouve $0^{\text{gr}},2187$ de xylidine, alors que la quantité correspondant à 1 mol. d'amine libérée est : $0^{\text{gr}},2225$. Cette réaction quantitative justifie l'équation que j'écrivais au début de ce mémoire pour représenter l'action décomposante de l'eau sur les éthéro-bases o.-toluidée et as. m.-xylidée; il y a lieu de remarquer que cette action rapproche ces éthéro-bases de la base phospho-azotée dérivée d'aniline, décomposable comme elles.

En résumé, on obtient assez facilement des dérivés de l'acide pentaphosphorique du type



en traitant les chlorhydrates $\text{PCl}(\text{NHR})^4$ en solution dans l'alcool absolu par de l'alcoolate de sodium et en évitant soigneusement l'accès de l'eau.

Ces éthéro-bases ont sensiblement les propriétés chimiques des bases $\text{RN} = \text{P} \equiv (\text{NHR})^3$ qui n'ont pu être obtenues, dans les cas de l'o.-toluidine et de l'as. m.-xylidine, mais dont le terme correspondant à $\text{R} = \text{C}^6\text{H}^5$ est connu; celui-ci, par contre, ne donne pas d'éthéro-base.

Institut de chimie de Lille.)

$\text{C}^6\text{H}^5\text{-N} = \text{P} = \text{NC}^6\text{H}^5$
 NHC^6H^5

N° 11. — Sur la non-existence du composé

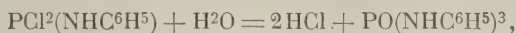
et sur les dérivés arylamidés de

l'acide orthophosphorique; par M. P. LEMOULT.

Gilpin a décrit (*Am. chem. Journ.* 1902, t. 27, p. 444) un composé phosphoré dérivé de l'aniline auquel il donne la formule

$(C^6H^5N)^2 \equiv P-NHC^6H^5$, et qu'il obtient de la manière suivante : on sature de PCl^5 , 250 cc. de benzène que l'on ajoute à froid à 250 cc. du même solvant contenant 10 gr. d'aniline ; on sépare le chlorhydrate d'aniline formé et élimine le benzène ; le produit restant est lavé à l'eau bouillante où il est insoluble, cristallisé dans l'alcool qui abandonne, suivant les conditions de formations, des cristaux du système orthorhombique fondant à 208-210°, ou bien de fines aiguilles flexibles ressemblant à des cheveux.

Le mode d'action du PCl^5 sur l'aniline rend très douteuse la formation du composé de Gilpin ; en effet quand on ne chauffe pas pendant longtemps les réactifs à la température d'ébullition de l'amine, le terme de la substitution du chlore est très probablement le composé $PCl^2(NHC^6H^5)^3$ car l'eau agissant sur lui donne de l'HCl et l'anilide orthophosphorique d'après l'équation :



D'autre part, suivant l'observation de Michaelis et von Soden (*Lieb. Ann.*, t. 229, p. 334; 1885) ce dérivé trianilidé fond à 208° et cristallise sous deux formes différentes gros cristaux (solutions diluées), aiguilles longues, fines et flexibles (solutions concentrées) ; il présente donc les caractères du produit décrit par J. E. Gilpin. Enfin, les analyses de cet auteur ne permettent guère de choisir entre le corps qu'il croit avoir trouvé et le composé $PO(NHC^6H^5)^3$, il donne en effet pour l'azote les valeurs 13,47 — 13,28 — 13,69 — 13,41 — 13,81 et pour le phosphore, les nombres : 9,92 — 10,27 — 9,78 — 9,82, alors que la théorie exigerait :

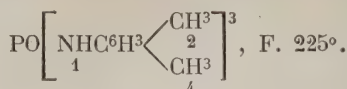
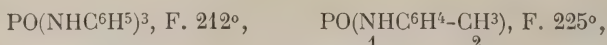
	N 0/0.	P 0/0.
pour $P(NHC^6H^5)(NC^6H^5)^2 = 305$	13.77	10.16
$PO(NHC^6H^5)^3 = 323$	13.00	9.59

D'autre part, l'ébullioscopie dans l'alcool lui a donné pour le poids moléculaire : 302 — 278 — 335 — 306 — 298. Moyenne : 303,8.

Je me suis d'abord assuré que l'action de PCl^5 sur l'aniline ou sur les amines homologues, suivie de l'action de l'eau bouillante ne donne à côté des composés $PCl(NHR)^4$ (1) que les composés $PO(NHR)^3$ identiques à ceux que l'on obtient par l'action de $POCl^3$ sur les mêmes amines et présentant entre autres propriétés, celle

(1) Voir LEMOULT, *Bull. Soc. chim.*, mémoire précédent.

de cristalliser sous deux formes d'aspect très différent; j'ai obtenu à diverses reprises :



dont les deux premiers étaient connus (1).

En reproduisant exactement la préparation de Gilpin, j'ai obtenu avec l'aniline une substance qui possède bien les caractères attendus, fond à 212° sous l'une ou l'autre de ses formes cristallines et donne à l'analyse les résultats suivants :

Substance	0,2603 ^{gr}
H ² O	0,1400
CO ²	0,6385
C 0/0	66.89
H 0/0	5.97

Substance (azote 34 ^{cc} ,7 à 12 ^o ,5 sous 754 ^{mm})..	0,3120 ^{gr}
— (azote 36 ^{cc} ,4 à 13 ^o ,5 sous 768 ^{mm})..	0,3320
N 0/0	13.17
N 0/0	13.20

Substance	0,7180 ^{gr}
P ² O ⁷ Mg ²	0,25
P 0/0	9.72

ce qui correspond à :

	C 0/0.	H 0/0.	N 0/0.	P 0/0.	O 0/0.
Trouvé.....	66.89	5.97	13.20 et 13.21	9.72	4.22 (diff.)
Calculé :					

C ⁶ H ⁵ NH-P(NC ⁶ H ⁵) ² = 305 ...	70.81	5.24	13.77	10.16	0.00
PO(NHC ⁶ H ⁵) ³ = 323	66.87	5.57	13.00	9.59	4.95

ces analyses ne laissent aucun doute sur la nature du produit obtenu.

En remplaçant les 10 gr. d'aniline par 13 gr. d'as. m. xyldine et

(1) Voir pour la bibliographie : HUGO SCHIFF, *Lieb. Ann.*, 1857, t. 101, p. 302. — RUDERT, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 574. — W. AUTENRIETH et RUDOLPH, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 2109. — MICHAELIS et SCHULZE, *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 2575.

et en opérant comme J. E. Gilpin, j'ai obtenu après cristallisation dans l'alcool à 95° de magnifiques cristaux fondant à 225° ; ce corps mélangé à celui que l'on obtient au moyen de POCl_3 et de la même amine fond encore à 225° ; l'analyse montre en outre qu'on a affaire au dérivé trixyldé de l'acide o. phosphorique



et non pas au corps (II) $(\text{C}^8\text{H}^9\text{N})^2 \equiv \text{P}-\text{NHC}^8\text{H}^9 = 389$, homologue de celui qu'a cru obtenir Gilpin. Les analyses donnent en effet :

Substance (azote 28 ^{cc} ,9 à 17° sous 761 ^{mm})....	0,3225 ^{gr}
— (azote 27 ^{cc} ,3 à 19° sous 762 ^{mm})....	0,3040

Théorie.			
		(I).	(II).
N 0/0.....	10.56	10.31	10.79
N 0/0.....	10.53	"	"

Substance	0,2414 ^{gr}
CO_2	0,6241
H_2O	0,1678

Théorie.			
		(I).	(II).
C 0/0.....	70.50	70.78	74.03
H 0/0.....	7.75	7.37	7.19

Il fallait donc abandonner l'espoir d'obtenir les dérivés deux fois imidés de Gilpin par l'action directe du PCl_5 sur les amines ; mais il restait une autre possibilité de les préparer. J'ai montré en effet que les sels des bases phospho-azotées (1) soumises à l'action de la potasse alcoolique ou des alcoolates de sodium en présence d'une faible quantité d'eau et de beaucoup d'alcool donnent un chlorure alcalin, de l'amine génératrice et des corps insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. La réaction étudiée quantitativement montre qu'une molécule saline perd HCl et une molécule de l'amine primaire de laquelle dérive ; j'en ai déjà donné quelques démonstrations ; en voici d'autres :

1°) 17^{gr},38 de chlorhydrate de trianilidophosphophénylimide, soit $\frac{4}{100}$ de molécule, donnent après traitement 4 litres d'une liqueur aqueuse, dont 50 cc. consomment 49^{cc},4 d'une solution de

(1) LEMOULT, *loc. cit.* — MICHAELIS et von SODEN, 1885, *Lieb. Ann.*, t. 229, p. 334.

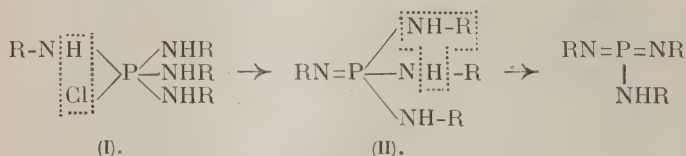
β -naphtol à 144 gr. = 1 mol. = 100 litres, ce qui correspond pour la molécule initiale à $\frac{3^{sr},67}{4} 100 = 91,88$ d'aniline, au lieu de 93 gr.,

nombre théorique ; l'action de l'alcali peut être prolongée sans qu'une nouvelle portion d'aniline soit libérée ;

2°) 1 gr. du chlorhydrate de la base phospho-ortho toluidée donne une liqueur qui, ramenée à 500 cc. consomme 203 cc. de la solution de β -naphtol à 1 mol. = 100 litres, ce qui correspond pour 1 mol. de sel initial à 106^{gr},54 d'o. toluidine, au lieu de 107 gr. ;

3°) 1 gr. du chlorhydrate phospho-xylidé, traité de même donne une liqueur aqueuse qui ramenée à 500 cc. consomme 190 cc. de la même solution de β -naphtol, soit donc pour la molécule du sel initial : 125^{gr},6 d'as. m. xylidine, au lieu de 121 gr.

Il se pourrait que l'élimination de HCl et de l'amine RNH² se fit par le mécanisme suivant :



ce qui conduirait à l'anilido-phosphodiphényldiimide de Gilpin ; mais en réalité la seconde phase se fait dans un sens différent grâce à l'intervention d'une molécule d'eau qui donne :



ce qui le démontre c'est 1°) que les composés obtenus dans ces réactions sont identiques respectivement aux dérivés arylamidés de l'acide orthophosphorique respectivement avec l'aniline, l'o-toluidine, l'as. m. xylidine ; 2°) qu'en l'absence d'eau la réaction prend une direction différente et s'arrête pour le cas de l'aniline sans mettre d'amine en liberté au produit (II), base phospho-azotée, tandis qu'elle donne dans les deux autres cas des composés plus complexes qui, eux aussi, se forment sans qu'apparaisse trace d'amine libérée ; 3°) que la base phospho-azotée d'aniline (II) mise en solution dans l'alcool absolu bouillant subit une décomposition avec apparition d'aniline, seulement quand on y ajoute une trace d'eau ; au bout de quelques instants d'ébullition, cette liqueur ne donne plus de précipitation avec l'acide sulfurique dilué dans

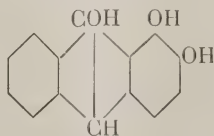
l'alcool, comme elle le faisait au début ; le composé (II) s'est transformé en (III).

De ce côté, donc il faut encore renoncer à isoler le composé signalé par J. E. Gilpin ; jusqu'ici ce corps n'existe pas, il a été confondu avec $\text{PO}(\text{NHC}^6\text{H}_5)^3$, et doit être rayé de la littérature chimique ; il résulte aussi de ce qui précède que le type $\text{O}=\text{P}\equiv(\text{NHR})^3$ est une forme stable vers laquelle tendent les produits phosphorés plus amidés et à laquelle la réaction du pentachlorure de phosphore sur les amines s'arrête volontiers à l'état de $\text{PCl}_2(\text{NHR})^3$. J'ai constaté en outre qu'on peut sans les altérer chauffer ces composés arylamidés en présence d'eau ou d'alcalis étendus, et qu'ils fondent sans décomposition ; c'est seulement quand on les chauffe plus haut qu'une partie de l'amine génératrice est mise en liberté ; quant aux composés formés alors, ils sont très difficilement solubles dans l'alcool ; ce sont probablement d'après leur mode de formation les corps $\text{NR}\equiv\text{P}(\text{O})\text{—NHR}$ (1), mais leur étude qui sera publiée ultérieurement n'est pas encore terminée.

(Institut de chimie de Lille.)

N° 12. — Sur les produits de réduction des oxyanthraquinones ; par M. Maurice PRUD'HOMME.

En réduisant par la poudre de zinc l'alizarine dissoute dans l'ammoniaque, et filtrant la solution bouillante dans un acide étendu, H. Roemer (2) a obtenu la désoxyalizarine ou anthranol de l'alizarine, auquel il attribue la formule



Ce corps, traité par l'anhydride acétique donne, en effet, un dérivé triacétylé. En appliquant la même méthode à la quinizarine, l'anthragallol, la flavopurpurine et l'anthrapurpurine, ou en faisant bouillir ces corps avec de l'étain et de l'acide acétique cristalli-

(1) Si cette supposition se vérifiait, ces composés seraient identiques aux « oxyphosphazo » étudiés par Michaelis et E. Silberstein (*D. ch. G.*, 1896, t. 23, p. 716) et obtenus par un procédé sensiblement différent.

(2) *D. ch. G.*, t. 14, p. 1260.

sable, additionné d'acide chlorhydrique, C. Liebermann (1) a préparé les anthranols correspondants.

En opérant à froid et dans des conditions particulières, j'ai obtenu des produits de réduction moins avancés de l'alizarine, de l'anthrapurpurine et de la flavopurpurine, corps très fortement colorés, teignant bien les mordants, auxquels on ne saurait donc attribuer la dénomination de *leucodérivés*.

Les oxyanthraquinones sont d'abord dissoutes, au moyen d'une faible quantité de soude caustique, qu'on dilue largement avec de l'eau. On ajoute alors peu à peu une certaine quantité d'un acide minéral étendu, en prenant soin de bien agiter la fiole, à chaque addition d'acide. Dans ces conditions, la matière colorante est précipitée à l'état semi-colloïdal et se réduit facilement, quand dans la liqueur acide on introduit de la poudre de zinc. En variant les conditions d'expérience, j'ai obtenu trois corps différents, un *brun*, un *vert* et un *jaune*, qui présentent entre eux des relations étroites.

1° On mélange dans une fiole 0^{gr},5 d'alizarine, supposée sèche, avec 1 gr. NaOH à 38° B. et 100 gr. d'eau, et agite bien jusqu'à complète dissolution. Puis on introduit peu à peu 3 gr. HCl, additionnés de 100 gr. d'eau, et enfin 5 gr. de poudre de zinc. En agitant fréquemment la fiole, on voit l'alizarine se colorer en brun très foncé, et la mousse qui recouvre le liquide prend, en se réoxydant à l'air, une couleur rouge lie de vin ; la réaction est terminée en moins de 10 minutes.

Une série de décantations, de capsule à capsule, permet d'éliminer la totalité du zinc. On jette alors le corps brun sur un filtre en calicot et on le lave rapidement à l'eau distillée. Il se dissout dans la soude ou la potasse caustique, avec une coloration beaucoup plus rouge, mais aussi intense que celle de l'alizarine.

En bain neutre, il teint les mordants de Fe, Al et Cr, à peu près comme l'alizarine ; les rouges sont pourtant plus bruns et les violets plus rouges. Si l'on teint en présence d'un peu d'acide acétique, on constate que les mordants de fer ne sont plus teints ou ne le sont que faiblement, et que le mordant de chrome est beaucoup moins foncé, que quand la teinture est faite en bain neutre. Ce curieux phénomène provient de l'action réductrice du corps brun sur les oxydes ferrique et chromique, qui sont ramenés à un degré d'oxydation inférieur, et enlevés totalement ou en partie au tissu mordancé, à l'état d'acétates.

(1) *D. ch. G.*, t. 21, p. 435.

2° En augmentant les proportions d'acide indiquées pour la préparation du corps brun, on obtient un corps tout différent, vert olive foncé.

Le corps brun étant préparé comme ci-dessus, on ajoute dans la fiole, par petites portions et en agitant bien, 4 gr. HCl étendus de 50 gr. d'eau. La réaction est terminée après 15 à 20 minutes.

Le zinc est éliminé par une suite de décantations, puis on filtre rapidement pour séparer le liquide jaune, surnageant le précipité vert, et lave rapidement celui-ci sur filtre. Le corps vert, resté sur le filtre, brunit en s'oxydant, du moins à la surface. Si on le fait bouillir avec de l'eau, il perd de l'hydrogène et redonne le corps brun; il est donc un produit de réduction plus avancé que ce dernier. Avec les alcalis caustiques, il donne les mêmes solutions rouges que le corps brun. En teinture, soit sur bain neutre, soit sur bain d'acide acétique, il se comporte comme lui.

3° Le corps brun et le corps vert, traités par une petite quantité d'un acide étendu d'eau, se transforment déjà à froid, mais mieux à chaud, (le corps vert avec dégagement d'hydrogène), en un corps jaune brun, semblable à l'alizarine, mais qui donne avec les alcalis caustiques les mêmes solutions rouges, que le corps brun et le corps vert. Il teint les mordants comme eux en bain neutre, et ne teint pas ou ne teint que faiblement les mordants de fer, en présence d'acide acétique.

Ce corps est donc aussi un produit de réduction de l'alizarine : il ne peut provenir que d'une transposition moléculaire et doit être un isomère du corps brun, comme on va le voir.

Les produits de réduction successifs de l'alizarine (1) sont caractérisés par les chromophores :

		III.
COH	CO	CH.OH
COH	CH.OH	CH.OH
Oxanthranol.	Oxanthrone.	Hydrooxanthranol.
IV.	V.	VI.
COH	CO	CH.OH
CH	CH ²	CH ²
Anthranol.	Anthrone.	Hydroanthranol.

(1) La nomenclature de ces corps est actuellement assez mal établie, un même nom servant à représenter des corps différents. En conservant les termes d'anthranol, d'oxanthranol et d'anthrone, nous avons cherché à dénommer les autres corps de la façon la plus rationnelle.

Le corps brun, premier terme de la réduction, doit donc être l'oxanthranol, et le corps vert, plus hydrogéné, qui se convertit facilement en corps brun, l'hydrooxanthranol. Enfin le corps jaune, produit de transposition du corps brun et de déshydrogénation, avec transposition, du corps vert, sous l'influence des acides étendus, serait l'oxanthrone.

Les trois corps ont pour caractéristiques communes de réduire le nitrate d'argent ammoniacal, les sels cuivriques etc., de ne pas teindre les mordants de fer, en présence d'acide acétique, et de donner avec les alcalis caustiques des solutions rouges, tandis que les termes supérieurs de réduction de l'alizarine renfermant un groupe CH donnent des solutions jaunes ou jaune brun. En s'oxydant à l'air les solutions alcalines des trois corps régénèrent l'alizarine : le perchlorure de fer, en présence d'un acide, conduit au même résultat.

L'anthrapurpurine et la flavopurpurine se comportent identiquement comme l'alizarine et donnent naissance, dans les mêmes conditions, à trois produits de réduction, qui sont respectivement brun, vert et jaune.

Action de l'ammoniaque sur les produits de réduction des oxyanthraquinones. Alizarinimide, anthrapurpurinimide, flavopurpurinimide.

Si l'on dissout dans l'ammoniaque les trois produits de réduction de l'alizarine, que j'ai décrits, leurs solutions rouges abandonnées quelques jours au contact de l'air, deviennent d'un rouge violacé. Traitées alors par un acide étendu, elles donnent le même précipité *violet foncé*. Après purification, ce nouveau colorant teint les mordants usuels sur coton, en bain neutre ou en présence d'acétate d'ammoniaque, en nuances nourries, bleu pour le fer clair, noir bleu pour le fer foncé, prune pour le chrome, et brun pour l'alumine.

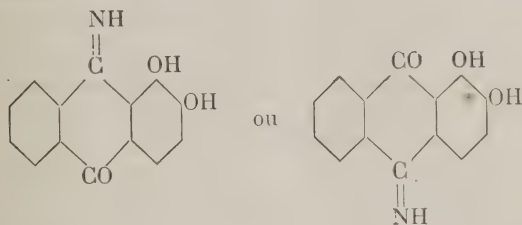
On peut aider à la formation de la matière colorante, en chauffant la dissolution ammoniacale et en y faisant passer un courant d'air; mais de toutes manières, il faut compter une huitaine de jours, pour que la transformation soit achevée.

La solution ammoniacale jaune brun, obtenue en réduisant à l'ébullition l'alizarine par le zinc et l'ammoniaque, suivant le procédé de Roemer, filtrée bouillante, se réoxyde dans les mêmes conditions de temps, pour donner le même colorant que précédemment.

Si l'on précipite cette solution ammoniacale, en la filtrant directement dans un acide étendu, et qu'on isole ainsi la désoxyalizarine, ce corps bien lavé et dissous dans de l'ammoniaque moyennement étendu, se réoxyde au contraire très rapidement. Du jaune brun, la solution passe au vert jaune, et le lendemain elle est d'un *bleu* intense. Traitée par un acide étendu, elle donne un *précipité rouge carminé* et non violet foncé.

Les nuances obtenues en teinture sont très semblables avec l'un et l'autre colorant. Ils se distinguent l'un de l'autre par leur couleur propre (violet noir et brun rouge à l'état sec), et par celle de leur solution ammoniacale, rouge dans le premier cas, bleue dans le second. Ce sont probablement des isomères, comme on le verra plus loin.

Les Farbenfabriken d'Elberfeld (anc. Fr. Bayer et C^{ie}), à qui j'avais communiqué ces observations, ont bien voulu étudier la matière colorante que j'avais obtenue par simple dissolution de la désoxyalizarine dans l'ammoniaque et oxydation subséquente par l'air, et ont constaté son identité avec un corps qu'elles avaient préparé et étudié à fond en 1901-1902, l'*alizarinimide*. La préparation se faisait en chauffant sous pression l'alizarine avec une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu. Ce nouveau colorant est différent des produits de l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'alizarine, décrits jusqu'à présent. Sa constitution est représentée par la formule.



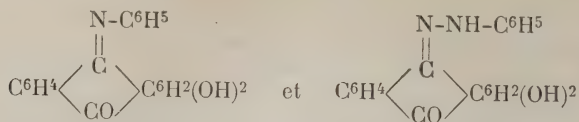
En le chauffant légèrement avec de la soude caustique étendue, il est rapidement converti en alizarine et ammoniaque.

La même transformation a lieu par l'action des acides minéraux, par ex. en faisant bouillir quelque temps avec l'acide chlorhydrique.

La substance cristallise très bien dans la pyridine : les cristaux ainsi obtenus contiennent généralement de la pyridine, qu'ils perdent à partir de 100°.

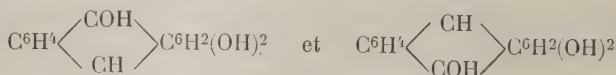
Les Farbenfabriken avaient aussi constaté qu'en chauffant l'alizarinimide avec des amines aromatiques primaires ou de la phényl-

hydrazine, on obtient par substitution du groupe NH, des corps de la constitution suivante :



Ces corps cristallisent très bien et présentent les mêmes réactions que l'alizarinimide; par l'action des alcalis caustiques, par ex., ils sont facilement convertis en alizarine et amine. Pas plus que l'alizarinimide, ils ne présentent donc d'intérêt pratique.

Des faits qui précèdent, je crois pouvoir déduire, que les deux colorants différents que j'ai obtenus, représentent les deux formes isomères de l'alizarinimide, et correspondent eux-mêmes aux deux formes possibles de la désoxyalizarine :



La désoxyalizarine, formée en solution ammoniacale, y posséderait une de ces deux constitutions, tandis que précipitée par un acide elle aurait la structure isomérique.

L'anthrappurpurine, réduite à l'ébullition par la poudre de zinc et l'ammoniaque, m'a donné, comme l'alizarine, deux colorants différents, suivant que la désoxyanthrappurpurine avait été ou non précipitée au préalable de sa solution ammoniacale. Comme propriétés physiques, chimiques et tinctoriales, ils ressemblent du reste beaucoup à ceux qui proviennent de l'alizarine : la teinture sur mordants ne donne pas de différence appréciable, quant aux nuances. Ils doivent donc représenter les deux isomères de l'*anthrappurpurinimide*.

La flavopurpurine donne un corps semblable à l'alizarinimide ou à l'anthrappurpurinimide, quand on traite par l'ammoniaque l'anthrannol correspondant, mais les nuances obtenues par teinture, brunes en général, sont fort différentes.

N° 13. — Nouvelles coumarines et quelques-uns de leurs dérivés ; par MM. Ph. CHUIT et Fr. BOLSING.

I. — HOMOCOUMARINES

Malgré l'intérêt qu'elles auraient dû, semble-t-il éveiller, vu leur proche parenté avec la coumarine, c'est-à-dire avec une substance

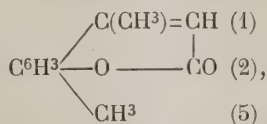
ayant une assez grande importance industrielle, les homocoumarines et plus en général, les coumarines homologues, sont encore très peu connues.

En effet, tandis que les naphthocoumarines, les oxycoumarines et les coumarines substituées dans la chaîne latérale, ont été l'objet de nombreux travaux dus principalement à von Pechmann, à Knœvenagel et à leurs élèves, on ne trouve, dans la littérature chimique, que fort peu de chose concernant des coumarines substituées dans le noyau benzénique par les groupes CH_3 , C^2H_5 , etc.

V. Pechmann et Welsch (1) ont obtenu une o.-méthyl-p.-propylcoumarine, en faisant réagir l'acide malique sur le thymol en présence d'acide sulfurique. Quant aux homologues les plus simples, les homocoumarines, Schotten (2) chercha d'en obtenir une, par la méthode de Perkin, seule alors connue, en partant de l'aldéhyde p.-homosalicylique, mais il n'obtint qu'un mélange fondant entre 60 et 88°, de la coumarine visée, avec un dérivé triacétique de l'aldéhyde, mélange duquel il ne lui fut pas possible d'isoler la coumarine.

Une méthyl-coumarine obtenue à partir de l'aldéhyde m.-homosalicylique a été, d'autre part, préparée par Schmidt (3) et décrite comme cristallisant en aiguilles blanches fondant à 90°; comme on le verra plus loin, cette coumarine n'était également pas un corps pur, mais, sans aucun doute, un mélange de deux isomères.

Il faut encore mentionner qu'entre temps, v. Pechmann et Duisberg (4), puis v. Pechmann et Cohen (5) obtinrent, en chauffant le p.-crésol et l'éther acétylacétique en présence d'acide sulfurique, la β -5-diméthyl-coumarine de la formule :



qui est le dérivé β -méthylé d'une homocoumarine.

Les essais qui suivent, pour obtenir les homocoumarines et leurs dérivés, ont été effectués en grande partie en utilisant la méthode

(1) *D. ch. G.*, t. 17, p. 1646.

(2) *D. ch. G.*, t. 11, p. 787.

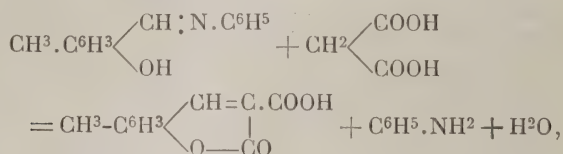
(3) SCHMIDT H. Dissertation, Rostock 1897, p. 35; voir aussi STOERMER, *Ann* t. 312, p. 281.

(4) *D. ch. G.*, t. 16, p. 2127.

(5) *D. ch. G.*, t. 17, p. 2187.

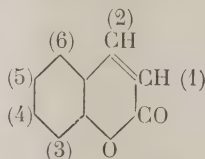
de Knøevenagel (1), c'est-à-dire en condensant les aldéhydes ortho-dérivées des 3-crésols avec l'acide malonique ou son éther éthylique, ou encore avec l'éther acétylacétique, au moyen d'un agent de condensation, tel que l'aniline ou son chlorhydrate, ou la pipéridine ; cette méthode donne, dans beaucoup de cas, d'excellents rendements.

En employant l'aniline, par exemple, comme condensant, la méthyl-salicylidène-aniline formée d'abord, réagira ensuite sur l'acide malonique, suivant l'équation :



pour donner l'acide homocoumarine carbonique, capable lui-même de fournir une homocoumarine par distillation et en perdant CO^2 .

La notation employée dans ce travail, est celle proposée par Simonis et Wenzel (2) et qui consiste à représenter la coumarine ainsi :



a) Homocoumarine et ses dérivés obtenus en partant de l'o.-crésol.

Acideméthyl-(3)-coumarine-carbonique $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{CH}=\text{C}.\text{COOH} \\ \text{O}-\text{CO} \end{cases}$

—On prépare cet acide en chauffant 27^{gr},2 d'aldéhyde ortho-homosalicylique (méthylphénol-(2)-méthylal-(3), obtenue à partir de l'o.-crésol par la méthode de Tiemann, avec 20^{gr},8 d'acide malonique et 4 gr. de chlorhydrate d'aniline sur le bain-marie jusqu'à commencement de réaction ; celle-ci se manifeste bientôt par la formation de mousse dans la masse, qui se gonfle en dégageant des vapeurs, puis devient solide. En chauffant au bain d'huile à 130°,

(1) *D. ch. G.*, t. 34, p. 730, 2585, 2596; *ibid*, t. 37, p. 4461; *D. R. Patent-anmeldung*, Kl. 12, K. 26382; *ibid.*, K. 27350.

(2) *D. ch. G.*, t. 33, p. 2327.

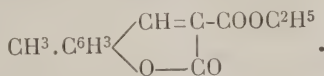
la réaction se produit encore plus rapidement. Après lavage des cristaux à l'eau et un peu de HCl, on les dissout dans une solution de carbonate de sodium bouillante, filtre et précipite l'acide méthyl-coumarine-carbonique par l'acide sulfurique étendu. On le purifie par cristallisation dans le benzène ; aiguilles blanches, f. à 142-143°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2990 ; CO², 0^{gr}, 7082 ; H²O, 0^{gr}, 1042 — soit en centièmes, trouvé : C, 64.60 ; H, 3.87 — calculé pour C¹¹H⁸O⁴ : C, 64.71 ; H, 3.92.

Corps facilement soluble dans le benzène chaud, assez peu à froid, de même dans le tétrachlorure de carbone ; l'acide acétique le dissout également facilement à l'ébullition, mais peu à froid ; beaucoup plus soluble dans l'alcool que les autres acides correspondants ; la solution alcoolique saturée à 14°, contient 2^{gr}, 28 d'acide par 100 cc. ; soluble dans l'eau bouillante qui le laisse déposer en longues aiguilles blanches par refroidissement ; très peu soluble dans l'éther de pétrole chaud, insoluble à froid.

Rendement obtenu : 80 0/0 environ du rendement théorique.

(3) *Méthyl-coumarine-carboxylate d'éthyle*



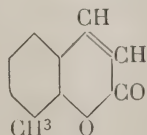
— On laisse 24 heures à la température ordinaire, un mélange de 13^{gr}, 6 d'aldéhyde ortho-homosalicyclique, 16 gr. de malonate d'éthyle et de 2 gouttes de pipéridine ; le mélange ne cristallisant pas directement, on le dissout dans le benzène, puis, après lavage de celui-ci avec une solution étendue de soude, l'éther coumarine-carbonique est précipité par l'éther de pétrole.

Il est très soluble dans l'alcool, le benzène, le tétrachlorure de carbone, insoluble dans l'éther de pétrole et dans l'eau à froid, légèrement soluble dans l'eau chaude.

Cristaux blancs brillants fondant à 81° ; inodores.

Analyse. — subst., 0^{gr}, 2143 ; CO², 0^{gr}, 5274 ; H²O, 0^{gr}, 1011 — soit en centièmes, trouvé : C, 67.12 ; H, 5.24 — calculé pour : C¹³H¹²O⁴ : C, 67.24 ; H, 5.17.

(3)-*Méthyl-coumarine*



— Si l'on chauffe suffisamment à la pression ordinaire, l'acide

(3)-méthyl-coumarine-carbonique, il y a départ de CO^2 en même temps que la coumarine distille lentement. Celle-ci est purifiée par distillation dans le vide et cristallisation dans le tétrachlorure de carbone.

Point d'ébullition : 178° à 20 mm.

Très mauvais rendement.

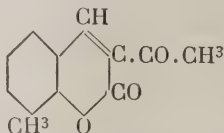
Longues et minces aiguilles blanches, obtenues par recristallisation dans l'alcool : point de fusion à $109-110^\circ$.

Analyses. — Trouvé : C, 75.17, 74.84; H, 5.07, 5.02 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^2$: C, 75.00; H, 5.00.

Produit très soluble dans l'alcool et le tétrachlorure de carbone chauds, peu à froid; facilement soluble dans le benzène et dans l'éther, même à froid; un peu soluble dans l'eau bouillante, qui laisse déposer par refroidissement de très longues aiguilles.

Sent faiblement la coumarine.

(3)-*Méthyl-acétocoumarine*



— On a fait un mélange de 16 gr. d'aldéhyde ortho-homosalicyclique, 16 gr. d'éther acétylacétique et de 2 gouttes de pipéridine; au bout de 1 h. environ, la cristallisation a commencé, mais, même au bout de 12 h., la masse n'était pas devenue entièrement solide; après recristallisation dans l'alcool on a obtenu ainsi 9 gr. de méthyl-acétocoumarine.

Elle est facilement soluble dans l'alcool chaud, peu à froid; facilement également dans le benzène froid; un peu soluble dans l'éther de pétrole chaud et presque insoluble dans ce dissolvant froid et dans l'eau. Le produit est purifié pour l'analyse par deux cristallisations dans l'alcool; aiguilles aplaties, brillantes d'un blanc légèrement jaunâtre; inodores. Point de fusion à $125^\circ, 8-126^\circ, 2$.

Analyse. — Subst., $0^{\text{sr}}, 2555$; CO^2 , $0^{\text{sr}}, 6680$; H^2O , $0^{\text{sr}}, 1158$ — soit en centièmes, trouvé : C, 71.31; H, 5.03 — calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^3$: C, 71.28; H, 4.95.

Phénylhydrazone. — En chauffant sur le bain-marie 2 gr. de méthyl-acétocoumarine et 2 gr. de phénylhydrazine en solution alcoolique, la réaction a lieu bientôt et la phénylhydrazone se précipite cristallisée, étant très peu soluble dans l'alcool, même chaud; elle est recristallisée dans un mélange de nitrobenzène et d'alcool; aiguilles minces, d'un jaune foncé fondant à $168-169^\circ$

Dosage d'N. — Subst., 0^{gr}, 4029 ; N, 33^{cc}, 8 ; *p*, 724 mm. ; *t*, 11° soit en centièmes, trouvé : N, 9.61 — calculé pour C¹⁸H¹⁶O²N² : N, 9.59.

Oxime. — 2 gr. de méthyl-acétocoumarine + 20 gr. d'alcool, 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine + 5 cc. d'eau ; il se produit bientôt une cristallisation en chauffant 1/4 d'heure ce mélange sur le bain-marie. On lave à l'eau chaude le précipité, puis cristallise dans beaucoup d'alcool bouillant.

Aiguilles blanc jaunâtre f. à 212-213° avec décomposition et devenant déjà noirâtres avant de fondre.

Dosage d'N. — Subst., 0^{gr}, 5225 ; N, 29 cc. ; *p*, 721 mm. ; *t*, 11° — soit en centièmes, trouvé : N, 6.33 — calculé pour C¹²H¹¹O³N : N, 6.45.

Semicarbazone. — Si l'on mélange des proportions moléculaires de méthyl-acétocoumarine en solution alcoolique et de chlorhydrate de semicarbazide en solution aqueuse, à chaud, la réaction est immédiate ; après avoir chauffé 1/4 d'heure environ, on filtre, lave à l'alcool et à l'eau. La semicarbazone est très peu soluble dans l'alcool ; elle est recristallisée dans le nitrobenzène ; petits cristaux jaunâtres f. à 224-225° avec décomposition ; noircissement du produit déjà vers 220°.

Dosage d'N. — Subst., 0^{gr}, 2050 ; N, 29^{cc}, 2 ; *p*, 724 mm. ; *t*, 11° soit en centièmes, trouvé : N, 16.32 — calculé pour C¹³H¹³O³N³ : N, 16.22.

b) Homocoumarines et leurs dérivés obtenus en partant du m.-crésol.

En préparant une homocoumarine au moyen de l'aldéhyde méta-homosalicylique, d'une façon analogue à celle décrite pour l'homocoumarine de l'o.-crésol, nous avons obtenu un corps fondant à 126° et fûmes très surpris lorsqu'ayant eu connaissance un peu plus tard d'un travail de H. Schmidt (1), nous vîmes que la méthylcoumarine que ce chimiste avait obtenue de cette même aldéhyde méta-homosalicylique, mais par la méthode de Perkin, fondait à 90°.

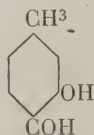
Bien que jusqu'ici il n'eût été décrit qu'une seule ortho-oxalaldéhyde provenant du m.-crésol, il était à prévoir que la différence constatée entre notre méthylcoumarine et celle de Schmidt trou-

(1) *Inaugural-Dissertation*, Rostock.

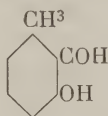
verait son explication dans le fait que la matière employée, c'est à-dire l'aldéhyde méta-homosalicyclique, devait très probablement contenir les deux aldéhydes ortho isomères théoriquement possibles, et être donc par là capable de fournir deux coumarines différentes.

Nous avons alors entrepris l'étude du produit obtenu par la réaction de Tieman et Schotten, en laissant de côté bien entendu l'aldéhyde para, et le résultat de ce travail qui sera publié ultérieurement, confirme bien notre supposition. Il se forme en réalité par l'action du chloroforme et de la potasse sur le m.-crésol outre l'aldéhyde para, deux ortho-oxyaldéhydes dont l'une :

Le méthylphénol (3) méthylal (4)



fond à 59° et l'autre : le méthylphénol (3) méthylal (2)



à 31°,5. Ayant pu arriver à séparer ces deux aldéhydes, nous avons alors repris l'étude des méthyl-coumarines qui en dérivent ; ni l'une ni l'autre des méthyl-coumarines préparées ainsi, ne fond cependant à 90° ; H. Schmidt ayant employé le mélange des aldéhydes a obtenu également sans doute un mélange des deux coumarines qui se forment à partir de celles-ci, par la réaction de Perkin ; Schmidt (1) avait d'ailleurs lui-même constaté des différences entre la méthyl-coumarone provenant de sa méthyl-coumarine f. à 90° et celle préparée avec le m.-crésoxyacétal, différences qui pourraient bien avoir leur origine dans le fait de ce mélange et les conclusions qu'il tire en s'appuyant sur la constitution de sa méthyl-coumarine, ne sont peut-être pas justes.

Homocoumarine et ses dérivés à partir du méthylphénol (3) méthylal (4).

Acide méthyl (4) coumarine-carbonique. — On opère comme pour l'acide méthyl (3) coumarine-carbonique, en employant l

(1) *Dissertation*, p. 14.

méthylphénol (3) méthylal (4) au lieu de l'aldéhyde ortho-homosa-lieylique.

Jolis feuillets blancs fondant à 198,8-199°,8.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3041; CO², 0^{gr},7210; H²O, 0^{gr},1088 — soit en centièmes, trouvé: C, 64.67; H, 3.97 — calculé pour C¹¹H⁸O⁴: C, 64.71; H, 3.92.

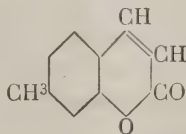
Corps très légèrement soluble seulement dans l'eau bouillante, qui donne par refroidissement des aiguilles blanches aplaties; même à chaud peu soluble dans l'alcool; facilement soluble dans l'acide acétique bouillant; la solution alcoolique saturée à 14° contient 0^{gr},45 d'acide par 100 cc.

Il est à remarquer qu'en employant le mélange des aldéhydes ortho du m.-crésol pour cette condensation, on avait déjà obtenu ce même acide, ce qui peut s'expliquer aisément par la grande différence de solubilité des deux acides isomères dans l'alcool, celui-ci étant très peu soluble avait cristallisé, tandis que l'autre dérivant de l'aldéhyde f. à 31°,5 l'étant passablement, était donc resté dans les liqueurs mères.

(4) *Méthyl-coumarine-carboxylate d'éthyle.* — On mélange 2 gr. d'aldéhyde, 3 gr. de malonate d'éthyle et 1 goutte de pipéridine; au bout de 12 heures, le tout est devenu solide; après lavage du produit à l'éther de pétrole, on le recristallise dans l'alcool étendu, qui donne de larges paillettes blanches nacrées fondant à 101,5-102°,5; cet éther est insoluble dans l'éther de pétrole et aisément soluble dans l'alcool chaud; l'eau bouillante donne par refroidissement des aiguilles aplaties.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3362; CO², 0^{gr},8280; H²O, 0^{gr},1596 — soit en centièmes, trouvé: C, 67.17; H, 5.27 — calculé pour C¹³H¹²O⁴: C, 67.24; H, 5.17.

(4) *Méthyl-coumarine*



— La décomposition de l'acide méthyl (4) coumarine-carbonique a lieu entre 250 et 300°, puis on distille la coumarine produite dans le vide; il est bon pour la purifier de la soumettre à l'entraînement, assez long d'ailleurs, à la vapeur d'eau; on a ainsi obtenu sur 15 gr. d'acide, seulement 2 gr. de coumarine pure.

Un autre essai dans lequel la distillation dans le vide avait été supprimée, c'est-à-dire que le produit résultant de la décomposi-

tion de l'acide jusqu'à cessation du dégagement de CO_2 , avait été directement soumis à l'entraînement aux vapeurs d'eau, n'a donné que 0^{gr},7 de rendement sur 14 gr. de matière première.

Cette coumarine est soluble dans l'alcool à chaud mais très peu à froid, un peu soluble dans l'eau bouillante qui laisse déposer des aiguilles blanches aplaties par refroidissement.

Feuillets blancs recristallisés 2 fois dans l'alcool dilué f. à 125,8-126°,4 ; odeur de coumarine assez forte.

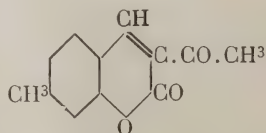
Analyse. — Subst., 0^{gr},2300 ; CO_2 , 0^{gr},6318 ; H_2O , 0^{gr},1052 — soit en centièmes, trouvé : C, 74.93 ; H, 5.08 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^2$: C, 75.00 ; H, 5.00.

Cette méthyl-coumarine fondant vers 126° avait été, comme il a été déjà dit plus haut, obtenue à l'état pur en employant comme point de départ le mélange des ortho-oxyaldéhydes du m.-crésol, ce qui provenait du fait déjà expliqué à propos de l'acide méthyl (4) coumarine-carbonique c'est-à-dire de la différence de solubilité des deux acides isomères dans l'alcool, qui avait permis l'obtention d'un produit pur, pour la préparation de la coumarine.

Préparation par la méthode de Perkin. — Dans le but de contrôler le résultat de H. Schmidt, nous avons aussi préparé cette méthyl-coumarine par la méthode de Perkin ; les résultats furent bien meilleurs que ceux fournis par la décomposition de l'acide (4) méthyl-coumarine-carbonique.

On a chauffé 10 gr. d'aldéhyde f. à 59°, 13 gr. d'acétate de soude et 16 gr. d'anhydride acétique en tube scellé à 220° pendant 4 heures. La masse est traitée successivement par l'eau et par une solution de carbonate de sodium, puis extraite au benzène et la solution benzénique agitée avec du bisulfite de soude liquide, ce qui permet d'enlever un peu d'aldéhyde non transformée. Après avoir chassé le dissolvant, le résidu est distillé 2 fois dans le vide et on obtient ainsi 7 gr. de méthyl-coumarine qui recristallisés 2 fois dans l'alcool dilué donnent des paillettes blanches brillantes fondant à 126°. Cette méthyl-coumarine distille à 171°,5 à 11 mm.

(4) *Méthyl-acéto-coumarine*



— Un mélange de 5 gr. d'aldéhyde f. à 59°, de 5^{gr},5 d'éther acétylacétique et de 1 goutte de pipéridine laissé à lui-même est

devenu solide après 12 heures ; on lave avec de l'alcool et obtient 6^{gr},7 de produit, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool, dans lequel il est difficilement soluble, même à chaud : aiguilles blanches brillantes fondant à 156-157° ; le produit redevenu solide fond à 155°. Inodore.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2500 ; CO², 0^{gr},6544 ; H²O, 0^{gr},1140 — soit en centièmes, trouvé : C, 71.36 ; H, 5.06 — calculé pour C¹²H¹⁰O³ : C, 71.28 ; H, 4.95.

Oxime. — L'oxime obtenue par la méthode ordinaire est purifiée par cristallisation dans l'alcool et donne des aiguilles jaunes fondant à 224°, en se décomposant ; noircissement déjà avant la fusion.

Même dans l'alcool bouillant, peu soluble.

Dosage d'N. — Subst., 0^{gr},5067 ; N, 29^{cc},3, $p = 721$ mm., $t = 10^\circ$ — soit en centièmes, trouvé : N, 6.62 — calculé pour C¹²H¹¹O³N : N, 6.45.

*Homocoumarine et ses dérivés à partir du méthylphénol (3)
méthylal (2).*

Acide méthyl (6) coumarine-carbonique. — Il est préparé comme les autres acides isomères, au moyen de 13 gr. de méthylphénol (3) méthylal (2), 12 gr. d'acide malonique et 2 gr. de chlorhydrate d'aniline ; même au bout de 12 heures sur le bain-marie, la masse est encore molle. Après traitement aux vapeurs d'eau en solution carbonatée, on précipite par un acide et recristallise le produit dans l'alcool : 11^{gr},5 d'acide pur ; aiguilles blanches fondant à 162,5-163°.

La solution alcoolique saturée à 14° contient 1 gr. d'acide par 100 cc.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2464 ; CO², 0^{gr},5820 ; H²O, 0^{gr},0893 — soit en centièmes, trouvé : C, 64.42 ; H, 4.03 — calculé pour C¹⁴H⁸O⁴ : C, 64.71 ; H, 3.92.

Il est préférable au point de vue du rendement, de préparer cet acide en faisant un détour par l'éther, la condensation qui permet d'obtenir ce dernier corps, étant meilleure : 7 gr. d'aldéhyde donnant 11 gr. d'éther = 8^{gr},5 d'acide.

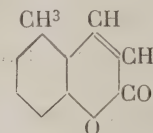
(6) *Méthyl-coumarine-carboxylate d'éthyle.* — Préparé comme les isomères ; on le recristallise dans l'alcool à 50 0/0 dans lequel il est très peu soluble à froid ; aiguilles blanches brillantes fondant à 122-122°,5.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2000 ; CO², 0^{gr},4929 ; H²O, 0^{gr},0933 —

soit en centièmes, trouvé : C, 67.21; H, 5.18 — calculé pour $C^{13}H^{12}O^4$: C, 67.24; H, 5.17.

Contrairement à ce qui avait eu lieu pour l'acide coumarine-carbonique et pour la coumarine, on avait obtenu en faisant cette condensation avec l'aldéhyde contenant les deux isomères, un éther fondant à 116-117°, c'est-à-dire correspondant à l'aldéhyde fondant à 31°,5, ce qui s'explique facilement par la moindre solubilité de cet éther.

(6)-*Méthyl-coumarine* :



— La décomposition de l'acide (6)-méthyl-coumarine-carbonique commence vers 260°; on élève lentement la température et distille la coumarine formée, à la pression ordinaire; 9^{gr},6 d'acide ont donné 5^{gr},3 de produit distillé très impur et ayant une forte odeur empyreumatique; on purifie par entraînement aux vapeurs d'eau; la méthyl-coumarine cristallise de l'eau en longues aiguilles minces; l'alcool la dissout facilement. Point de fusion 65-65°,8. Rendement environ 1 gr. Sent très faiblement la coumarine.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2827; CO², 0^{gr},7769; H²O, 0^{gr},1287 — soit en centièmes, trouvé : C, 74.96; H, 5.06 — calculé pour C¹⁰H⁸O² : C, 75.00; H, 5.00.

Méthode de Perkin. — La méthode de Perkin fournit également avec l'aldéhyde f. à 31°,5 de bien meilleurs rendements; on opère comme pour l'aldéhyde f. à 59°; on distille aussi deux fois dans le vide : 173-174° à 12 mm. et on obtient ainsi 8 gr. de coumarine sur 10 gr. d'aldéhyde employée. Recristallisée dans l'alcool étendu, ce corps se présente sous forme de petites aiguilles blanches du point de fusion : 65-65°,6 (7 gr.). Peu soluble dans l'éther de pétrole; facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le tétrachlorure de carbone; assez soluble relativement dans l'eau chaude, peu à froid.

La solution dans la soude caustique étendue chaude, est à peine jaune.

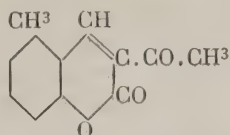
La solution benzénique ne laisse pas recristalliser la coumarine à l'état pur, mais bien une combinaison contenant 1/4 de molécule de C⁶H⁶, sous forme d'aiguilles blanches fondant à 56,5-57°.

Analyse. — I. Subst., 0^{gr},2000; CO², 0^{gr},5613; H²O, 0^{gr},0958 —

nit en centièmes, trouvé : C, 76.54 ; H, 5.32 ; — calculé pour $10\text{H}^8\text{O}^2, 1/4\text{C}^6\text{H}^6$: C, 76.88 ; H, 5.29.

Analyse. — II. Subst., 0^{gr},2000 ; CO^2 , 0^{gr},5624 ; H^2O , 0^{gr},0948 — soit en centièmes, trouvé : C, 76.69 ; H, 5.27 — calculé pour $10\text{H}^8\text{O}^2, 1/4\text{C}^6\text{H}^6$: C, 76.88 ; H, 5.29.

(6)-*Méthyl-acétocoumarine* :



— Se prépare comme la méthylacétocoumarine correspondant à l'aldéhyde f. à 59° ; elle est assez facilement soluble dans l'alcool chaud qui donne par refroidissement des aiguilles jaunâtres f. à 15°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2559 ; CO^2 , 0^{gr},6693 ; H^2O , 0^{gr},1138 — soit en centièmes, trouvé : C, 71.33 ; H, 4.94 — calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^3$: C, 71.28 ; H, 4.95.

Oxime. — Elle se précipite immédiatement en mélangeant des solutions chaudes de 1^{gr},5 de méthylacétocoumarine dans 20 cc. l'alcool et 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dans peu d'eau. Peu soluble dans l'alcool même bouillant ; aiguilles blanches fondant à 214° avec décomposition.

Dosage de N. — Subst., 0^{gr},5064 ; N, 28^{cc},7 ; *p*, 727 mm. ; *t*, 41° — soit en centièmes, trouvé : N, 6.52 — calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^3\text{N}$: N, 6.45.

c) — Homocoumarine et ses dérivés obtenus en partant du p.-crésol.

Acide méthyl-(5)-coumarine-carbonique. — Préparation comme pour l'acide méthyl-(3)-coumarine-carbonique, mais en employant naturellement l'aldéhyde para-homosalicyclique (méthylphénol-(4)-méthylal-(3)).

La condensation peut aussi être provoquée par l'aniline ou par très peu de pipéridine ; un essai de condensation avec du chlorhydrate d'ammoniaque a donné un résultat négatif.

Le produit est purifié par deux ou trois cristallisations dans l'alcool, qui n'en dissout que très peu à froid ; la solution alcoolique saturée à 14° renferme 1^{gr},22 d'acide par 100 cc.

Rendement : 84 0/0 du rendement théorique.

Aiguilles blanc jaunâtre fondant à $166^{\circ},8$ sans décomposition; insolubles dans l'eau froide, un peu solubles à chaud, facilement solubles dans l'acide acétique chaud.

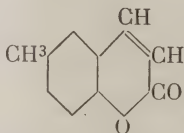
Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}},3323$; CO^2 , $0^{\text{gr}},7882$; H^2O , $0^{\text{gr}},1215$ — soit en centièmes, trouvé : C, 64.69; H, 4.06 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^8\text{O}^4$: C, 64.71; H, 3.92.

(5)-*Méthylcoumarine-carboxylate d'éthyle.* — On laisse pendant 24 heures à la température ordinaire un mélange de $13^{\text{gr}},6$ d'aldéhyde p.-homosalicylique, de 16 gr. de malonate d'éthyle, additionné de 2 gouttes de pipéridine; les cristaux qui se sont formés sont pressés entre des feuilles de papier à filtrer, puis purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool; assez larges tables transparentes, inodores, f. à $103-104^{\circ}$.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}},3006$; CO^2 , $0^{\text{gr}},7404$; H^2O , $0^{\text{gr}},1414$ — soit en centièmes, trouvé C, 67.17; H, 5.22 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{12}\text{O}^4$: C, 67.24; H, 5.17.

Corps facilement soluble dans le benzène; soluble dans l'alcool et dans l'éther; très peu soluble dans l'éther de pétrole et dans l'eau bouillante.

(5)-*Méthylcoumarine* :



— On chauffe 55 gr. d'acide méthyl-(5)-coumarine-carbonique vers $300-310^{\circ}$, température à laquelle la transformation de ce corps en coumarine avec départ de CO^2 , se fait assez régulièrement; on augmente ensuite la chaleur, de façon à distiller la coumarine produite; celle-ci est purifiée par distillation dans le vide et cristallisation dans le tétrachlorure de carbone, puis dans l'alcool.

Rendement en coumarine deux fois distillée 37 gr., soit 86 0/0 du rendement théorique.

Aiguilles blanches fondant à $74,6-75^{\circ}$ et recristallisant à $74^{\circ},2$; point d'ébullition : 303° à 725 mm. et 174° à 14 mm.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}},2384$; CO^2 , $0^{\text{gr}},6543$; H^2O , $0^{\text{gr}},1107$ — soit en centièmes, trouvé : C, 74.85; H, 5.16 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^2$: C, 75.00; H, 5.00.

Cette homocoumarine est facilement soluble dans le benzène froid et dans l'éther, dans l'alcool, le tétrachlorure de carbone, surtout à chaud; un peu dans l'eau et dans l'éther de pétrole à

l'ébullition ; l'eau chaude la laisse déposer par refroidissement en longues aiguilles nacrées.

L'odeur de l'homocoumarine du p.-crésol comparée à celle de ses isomères est beaucoup plus forte ; la (4)-méthylcoumarine viendrait ensuite, puis la (3)-méthylcoumarine et enfin la (6)-méthylcoumarine.

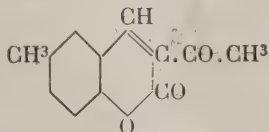
Si on la compare avec la coumarine ordinaire on trouve une légère différence de parfum ; d'autre part, le parfum de l'homocoumarine qui semble moins pénétrant au commencement, est plus tenace et se manifeste encore nettement, alors que celui de la coumarine exposé dans les mêmes conditions, a complètement disparu.

Malgré ce dernier avantage il ne semble pas cependant, que pour le moment, cette homocoumarine puisse avoir un intérêt industriel et faire concurrence à la coumarine, car le para-crésol est passablement plus cher que le phénol, et de plus, le produit accessoire obtenu dans la fabrication de la p.-homosalicylaldehyde n'est pas susceptible d'être employé avantageusement, comme c'est le cas pour celui qui se forme dans celle de l'aldéhyde salicylique.

Un dérivé méthylé dans la chaîne latérale de cette homocoumarine, a été déjà préparé par von Pechmann et Cohen, c'est la β -5-diméthylcoumarine (1).

Méthode de Perkin. — L'aldéhyde p.-homosalicylique traitée par l'anhydride acétique et par l'acétate de soude comme cela a été décrit pour les aldéhydes du m.-crésol, ne donne guère que des résines : les deux méthodes semblent donc se compléter heureusement.

(5)-Méthylacétocoumarine :



— 55 gr. d'aldéhyde p.-homosalicylique, 55 gr. d'éther acetyl-acétique et 1 goutte de pipéridine abandonnés pendant 6 heures à la température ordinaire, se prennent en une masse de cristaux qui sont lavés avec un peu d'alcool froid ; rendement 80 gr. Pour l'analyse, on recristallise plusieurs fois le corps dans l'alcool dans lequel il est très soluble à chaud et peu à froid. Feuilletés nacrés blanc jaunâtre, inodores, fondant à 128-128°,4.

(1) *D. ch. G.*, t. 17, p. 2187.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2617; CO², 0^{gr},6836; H²O, 0^{gr},1169 — soit en centièmes, trouvé : C, 71.24; H, 4.96 — calculé pour C¹²H¹⁰O³ : C, 71.28; H, 4.95.

Phénylhydrazone. — Se prépare comme le dérivé correspondant de l'ortho-crésol.

Elle est très peu soluble dans l'alcool, un peu plus à l'ébullition; peu soluble dans l'éther; recristallisée deux fois dans l'alcool, elle forme des aiguilles fines jaune foncé, fondant à 193-194°.

Dosage de N. — Subst., 0^{gr},3567; N, 30^{cc},4; *p*, 723 mm.; *t*, 18° — soit en centièmes, trouvé : N, 9.52 — calculé pour C¹⁸H¹⁶O²N² : N, 9.59.

Oxime. — 4 gr. de méthylacétocoumarine + 20 cc. d'alcool, 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine + 5 cc. d'eau, chauffés sur le bain-marie donnent un dépôt lourd cristallin au bout de peu de temps; on le filtre à chaud et lave à l'eau chaude.

L'oxime est presque insoluble dans l'alcool même chaud, dans l'éther, dans le benzène, l'éther de pétrole; elle est recristallisée dans le nitrobenzène et lavée ensuite à l'alcool et l'éther.

Poudre cristalline jaunâtre fondant à 219° en se décomposant; noircissement du produit avant la fusion.

Dosage de N. — Subst., 0^{gr},5452; N, 31^{cc},3; *p*, 725 mm.; *t*, 11° — soit en centièmes, trouvé : N, 6.58 — calculé pour C¹²H¹¹O³N : N, 6.45.

Semicarbazone. — En mélangeant des solutions chaudes en proportions moléculaires de méthylacétocoumarine dans l'alcool et de chlorhydrate de semicarbazide dans l'eau : réaction instantanée; après avoir chauffé quelques instants, on filtre et lave à l'eau et à l'alcool; corps presque insoluble dans l'alcool, l'éther acétique; on le recristallise dans le nitrobenzène : cristaux blancs fondant vers 211° en noircissant.

Dosage de N. — Subst., 0^{gr},2710; N, 38^{cc},3; *p*, 724 mm.; *t*, 11° — soit en centièmes, trouvé : N, 16.19 — calculé pour C¹³H¹³O³N³ : N, 16.22.

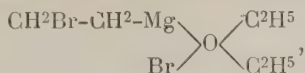
(Laboratoire de la maison Chuit, Naef et C^{ie} à Genève.)

N° 14. — Remarques au sujet de deux mémoires de MM. F. B. Ahrens et A. Stapler; par M. E. E. BLAISE.

MM. Ahrens et Stapler ont publié récemment deux mémoires sur l'application de la réaction de Grignard aux dihalogénides (1). De

(1) *D. ch. G.*, t. 37, p. 1296 et 3259.

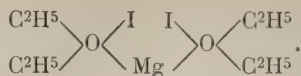
des mémoires, il résulterait qu'en faisant réagir le magnésium sur le bromure d'éthylène, en présence d'éther et dans des conditions encore assez obscures, on obtient une combinaison de la forme :



et renfermant par conséquent une molécule d'éther. Ce fait semble nouveau pour les auteurs et ils ont cherché à l'étayer en préparant les combinaisons de l'éther avec l'iodure et le bromure de magnésium, ainsi qu'avec le bromure de calcium. Or, cette étude est faite depuis assez longtemps. J'ai en effet montré (*C. R.*, t. 132, p. 839) que les combinaisons organomagnésiennes renfermant une molécule d'éther de constitution et que cette molécule d'éther existe également dans toutes les combinaisons d'addition que j'ai pu isoler. D'autre part, on sait qu'en préparant de l'iodure de magnésium en présence d'éther anhydre, on obtient un éthéroiodure, isolé pour la première fois par M. Zelinsky (*C. B.*, 1903, t. 2, p. 277), et que j'ai ensuite préparé et étudié moi-même (*C. R.*, t. 139, p. 1211). J'ai montré en outre que la propriété basique n'appartient pas seulement à l'atome d'oxygène des éthers oxydes proprement dits, mais se retrouve aussi dans les acétals et les éthers sels. On sait d'ailleurs que des recherches analogues ont été publiées par MM. Archibald et Mc Intosh (*Proceedings*, t. 20, n° 182, p. 139), et par M. Mc Intosh (*C. B.*, 1905, p. 588, 931 et 1459).

D'après MM. Ahrens et Stapler, lorsqu'on fait réagir l'iode sur le magnésium, en présence d'éther anhydre, la liqueur, après réaction terminée, se sépare en deux couches. La couche inférieure huileuse serait constituée par l'éthéroiodure de magnésium et cette couche, au bout d'un certain temps abandonnerait des cristaux d'iodure de magnésium. Si l'apparence des phénomènes est, en effet, telle que le rapportent les auteurs, il en est tout autrement en ce qui concerne la nature des produits qui ont pris naissance. En effet, les beaux cristaux qui se déposent et que les auteurs ont pris pour de l'iodure de magnésium constituent précisément l'éthéroiodure de ce métal. Quant à l'apparition d'une couche huileuse, elle est due à un phénomène de solubilité qui a été étudié spécialement par M. Menshutkin (*C. B.*, 1903, t. 2, p. 1237). Enfin, MM. Ahrens et Stapler, se basant sur je ne sais quelles données, attribuent à l'éthéroiodure de magnésium la formule : $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} > \text{O} < \begin{array}{c} \text{I} \\ \text{MgI} \end{array}$ alors que les analyses de M. Zelinsky et

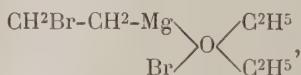
les miennes ont prouvé que sa véritable formule est la suivante :



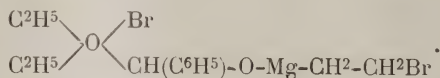
Je crois devoir indiquer également que l'étude des éthérobromures de magnésium a été déjà faite par M. Zelinsky et M. Menshutkine (*loc. cit.*).

Après avoir exposé les rectifications précédentes et qui appartiennent à un domaine expérimental qui m'est connu, il me sera peut-être permis d'exprimer quelques réflexions *a priori* sur le reste du travail de MM. Ahrens et Stapler.

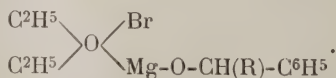
Dans leur première note, les auteurs donnent au produit de l'action du magnésium sur le bromure d'éthylène la formule :



et indiquent que l'eau le décompose avec formation de bromure d'éthyle. D'après la seconde note, au contraire, cette décomposition donnerait de l'éthylène. Or, la première décomposition serait normale, mais la seconde paraît l'être moins et il ne semble pas que les auteurs aient cherché à isoler ni à caractériser le bromure d'éthyle ou l'éthylène. D'ailleurs, la combinaison étant peu stable, MM. Ahrens et Stapler en ont préparé des dérivés d'addition, en particulier avec les aldéhydes. C'est ainsi que la benzaldéhyde donnerait le composé :



Une telle formule est encore anormale et l'on n'en connaît, jusqu'ici, aucun exemple. Tous les dérivés magnésiens actuellement connus réagissent sur les aldéhydes pour donner des combinaisons du type suivant :

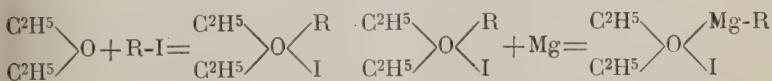


Il est vrai que la combinaison obtenue par les auteurs, traitée par l'eau, régénère de la benzaldéhyde, ce qui explique leur formule et ne permet guère d'admettre la formule normale, mais, dans ce cas, il devrait y avoir aussi production de bromure d'éthyle ou d'éthylène. Or, la formation de bromure d'éthyle étant inadmis-

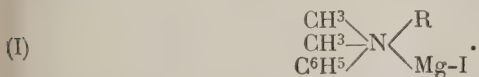
ible, puisque tout le brome se retrouve en solution, on en est édui à admettre un dégagement d'éthylène, gaz qui n'a été ni solé, ni caractérisé, ni mesuré.

D'autre part, l'isolement et la purification de tels composés présentent des difficultés toutes spéciales et, faute d'observer toutes les précautions nécessaires, les résultats analytiques n'ont plus de signification précise. Or, dans l'action du bromure d'éthylène sur le magnésium en présence d'éther, même dans des conditions spéciales, il est probable qu'il se produit au moins une certaine quantité de bromure de magnésium aussitôt transformé en étherobromure. Ce dernier se combine également à la benzaldéhyde en donnant un produit insoluble et, dès lors, le composé obtenu est-il bien un corps défini? S'il renferme dans une proportion notable la combinaison de benzaldéhyde et d'étherobromure, la régénération d'éther et d'aldéhyde par action de l'eau devient absolument normale.

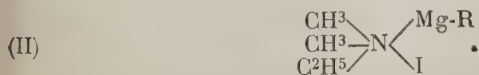
Enfin, MM. Ahrens et Stapler font appel à un travail de M. Tschelinzew (*D. Ch. G.*, t. 37, p. 4534), au sujet duquel je dirai également quelques mots. M. Tschelinzew admet que, dans l'action des iodures alcooliques sur le magnésium, en présence d'éther, on a successivement les réactions suivantes :



Ayant reconnu que la diméthylaniline peut remplacer l'éther, il en conclut que, dans ce dernier cas, on doit avoir parallèlement, formation du composé :



Or, cette hypothèse semble très peu vraisemblable. Tout d'abord, on remarquera que, pour qu'il y ait parallélisme réel, il faudrait modifier la formule de la manière suivante :



J'ajouterai qu'à mon avis, cette dernière constitution est la seule acceptable. En effet, il est impossible de comprendre, avec la formule (I) que ce soit toujours l'alcoyle de l'iodure employé qui intervienne dans les réactions ultérieures et non pas un des méthyles de la diméthylaniline, puisque ces alcoyles sont tous fixés

de la même manière sur l'atome d'azote. D'autre part, en décomposant le produit de la réaction par l'eau, on devrait avoir, non pas un carbure, mais un hydrate d'ammonium, et, enfin, les sels d'ammonium quaternaires, tout au moins ceux qui sont acycliques ne réagissent pas sur le magnésium, en présence d'éther. J'ajouterai, d'ailleurs, que l'adoption de la formule (II) n'entraîne qu'une modification d'ordre tout à fait secondaire dans les intéressants travaux de M. Tschelinzew.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Recherche des pigments biliaires dans l'urine ; L. GRIMBERT
(*C. R. Soc. de biol.*, 28 octobre 1905, p. 346. — A 10 cc. d'urine on ajoute 5 cc. d'une solution de chlorure de baryum à 10 0/0 ; on agite et on centrifuge. Le précipité formé de sulfate, de phosphate et de bilirubinate de baryum, est délayé dans 4 cc. d'alcool à 90° renfermant 5 0/0 de son volume d'acide chlorhydrique ; on porte le tout au bain-marie bouillant pendant une minute environ ; on laisse le précipité se déposer au fond du tube et on examine le liquide surnageant.

Si ce liquide est incolore, il n'y a pas de pigments biliaires ; si ce liquide est coloré en bleu verdâtre ou en vert foncé il y a des pigments biliaires ; si le liquide a une teinte brunâtre, on ne peut immédiatement conclure. Dans ce dernier cas, il convient d'ajouter dans le tube deux gouttes d'eau oxygénée à 10 vol. et de porter de nouveau au bain-marie ; dans le cas où la teinte brune aurait été due à une oxydation insuffisante du bilirubinate de baryum, on verrait cette fois la teinte verte apparaître dans toute sa netteté ; — si la teinte verte n'apparaît pas, c'est que la coloration brune était due à la présence de ces pigments mal définis, produits d'altération de la bilirubine dans les urines abandonnées à elles-mêmes depuis un certain temps.

Quand on veut rechercher la bilirubine dans des liquides pathologiques dans lesquels le chlorure de baryum ne donne qu'un insignifiant précipité, on favorise l'entraînement du bilirubinate de baryum en additionnant le milieu de quelques gouttes de sulfate de soude à 1/10.

Le procédé de Grimberty présente l'avantage de ne demander

qu'un seul réactif oxydant dont on peut graduer l'action par addition ménagée d'eau oxygénée; sa sensibilité est d'ailleurs supérieure à celle des procédés de Jolles et d'Hammarsten.

ARTHUS.

Sur la présence et l'origine d'acides organiques dans le suc gastrique pur ; Albert FROUIN (*C. R. Soc. de biol.*, 4 novembre 1905, p. 392). — L'acidité du suc gastrique pur provenant de l'estomac séquestré est, en général, due entièrement et exclusivement à l'acide chlorhydrique libre.

Cependant on peut trouver dans ce suc gastrique de l'acide lactique; cet acide lactique apparaît quand l'animal a reçu une alimentation contenant du lait; comme les différents constituants du lait ingéré isolément ne font pas apparaître l'acide lactique dans le suc gastrique, M. Frouin pense que cet acide n'apparaît dans le suc gastrique que s'il a été importé dans l'organisme par le lait ingéré.

A l'appui de cette opinion, il montre que l'acide lactique apparaît dans le suc gastrique après ingestion de 4 à 5 gr. de lactate de soude; après ingestion d'aliments mélangés d'acétates ou de sulfocyanures, ce sont les acides acétique ou sulfocyanique qui s'y montrent au lieu de l'acide lactique.

On ne saurait donc affirmer que les acides organiques trouvés dans le suc gastrique proviennent de la digestion des aliments ou de fermentations microbiennes produites dans la cavité gastrique elle-même, de façon exclusive et nécessaire. Les acides organiques formés ou absorbés en grande quantité n'étant pas brûlés immédiatement dans l'organisme peuvent se retrouver dans les sécrétions digestives.

ARTHUS.

Sur l'isotrychnine ; A. BACOVESCO et Amé PICTET (*C. R.*, t. 141, p. 562; 2.10.1905). — La strychnine chauffée avec de l'eau à 160-180° se transforme en un composé isomère auquel les auteurs donnent le nom d'isotrychnine. Ce corps se dépose de la solution en aig. prismatiques ayant la formule $C^{24}H^{22}N^2O^2 + 3H^2O$. Ces aig. fondent à 214°,5.

L'isotrychnine se dissout dans 65 p. d'eau bouillante; elle est peu sol. dans l'eau froide, le benzène, le chloroforme, l'éther; sol. dans l'alcool et dans les acides dilués.

Les réactions colorées de l'isotrychnine sont assez semblables à celles de la strychnine. Le bichromate de potasse et SO^4H^2 donnent une color. violette qui passe rapidement au jaune, puis au vert

bleuâtre. Le réactif de Mandelin donne une color. bleu violacé qui passe au rouge abricot. La sol. aqueuse d'isostrychnine réduit à chaud les sels d'or, d'argent, de platine; elle ne donne pas de coloration avec l'eau de Br ou FeCl^3 .

L'action toxique de l'isostrychnine est environ 30 fois plus faible que celle de la strychnine. Cette base est inactive sur la lumière polarisée. Chauffée avec de l'éthylate de Na, l'isostrychnine se transforme intégralement en acide isostrychnique. Tafel a montré que, dans les mêmes conditions, la strychnine se transforme en un mélange d'ac. strychnique et d'ac. isostrychnique.

Les auteurs supposent que l'isostrychnine est identique avec la trihydrostrychnine obtenue par MM. Gall et Etard dans l'action de l'eau de baryte sur la strychnine.

R. MARQUIS

Sur la sambunigrine, glucoside cyanhydrique nouveau, retiré des feuilles du sureau noir; Em. BOURQUELOT et Em. DANJOU (*C. R.*, t. 141, p. 598; 9.10.1905). — Les auteurs indiquent le procédé qui leur a permis d'isoler la sambunigrine.

Ce glucoside cristallise dans l'éther acétique en aig. incolores présentant une saveur d'abord douceâtre, puis amère. Il est très sol. dans l'eau (dans moins de 3,5 p. à 20°), très sol. dans l'alcool froid, assez sol. dans l'éther acétique anhydre ou saturé d'eau, à peu près insoluble dans l'éther. La sambunigrine est lévogyre : $\alpha_D = -76^\circ,3$. Elle se rétracte à 149° et f. à 151-152°. Hydrolysée par l'émulsine, elle donne du glucose, de l'acide cyanhydrique et de l'ald. benzoïque. Le dosage du glucose et de l'ac. CNH, ainsi que le poids moléc. de la sambunigrine concordent avec la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{NO}^6$.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 26 JANVIER 1906.

Présidence de MM. LINDET et GAUTIER.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

Est nommé membre résident :

M. PADÉ, chimiste industriel, 17, rue du Bouloi.

Sont nommés membres non résidents :

M. MAMELI (Efisio), professeur de chimie générale à l'Université de Cagliari (Sardaigne) ;

M. WUYTS, chef des travaux chimiques à l'Université libre, 14, rue Charles-Martel, à Bruxelles ;

M. VIGNON, (Georges), chef des travaux de chimie industrielle de Lyon.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. GUILLET (Léon), docteur ès-sciences, ingénieur des Arts et Manufactures, 17, avenue Carnot, présenté par MM. LE CHATELIER et ENGEL ;

M. NOURRY (Claudius), secrétaire général de la Société d'alimentation rationnelle et d'hygiène alimentaire, 186, boulevard Saint-Germain, présenté par MM. A. GAUTIER et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. GIORDANENGO, chimiste, rue de Longchamp, Paris, présenté par MM. GAY et BÉHAL ;

M. le D^r DOHME (Alfred R. L.), chez MM. Sharp et Dohme, à Baltimore, Maryland (États-Unis), présenté par MM. A. GAUTIER et BÉHAL ;

M. BAHARI (G. C.), chimiste Shariah Mikail gad. Faggalak (Le Caire), act. 2, rue Racine, à Paris, présenté par MM. MOISSAN et LEBEAU;

M. TER MEULEN (H.), professeur de chimie à la Technische Hoogeschool de Delft (Hollande), présenté par MM. A. GAUTIER et BÉHAL;

M. NACHBAUR, ingénieur chimiste, Cagny-les-Amiens (Somme), présenté par MM. AUGER et BÉHAL;

M. MONSEGUR (Adrien), parfumeur, 255, rue Saint-Honoré, présenté par MM. AUGER et BÉHAL;

M. GIRARD (Jacques), pharmacien de 1^{re} classe, 4, rue Carnot, à Avignon (Vaucluse), présenté par MM. MASSOL et ASTRUC.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Anregung zum Studium der auf capillaritäts und absorptionsercheinungen beruhenden Capillaranalyse, par M. Friedrich Gopelsroeder.

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

La *Revue de chimie industrielle*;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

M. DELÉPINE a déposé un pli cacheté à la date du 26 janvier 1906.

M. CARLÈS a envoyé une note intitulée : à propos du dosage de l'acide tartrique industriel.

M. LINDET annonce le décès de M. Louis Lhôte, entré à la Société en 1860. On connaît ses travaux sur le zinc et ses composés, sur le chlorure de vanadyle, sur la recherche de l'alumine dans les végétaux. Ces travaux et surtout les recherches toxicologiques auxquelles il s'est livré, au cours de nombreuses expertises légales, ont fait connaître son habileté d'opérateur et sa conscience de savant.

M. LINDET souhaite la bienvenue à M. Armand Gautier, qui, pour la troisième fois, a été élu président de la Société chimique; il voit, dans cette triple élection, un témoignage de sympathie et d'estime dont il est heureux d'être l'interprète. — M. Lindet remercie la Société de l'honneur qu'elle lui a fait, l'année dernière, à pareille époque, et souhaite que ses efforts en faveur des travaux de chimie appliquée, portent leurs fruits et soient profitables au développement de la Société. Il remercie MM. les secrétaires, M. le trésorier et MM. les rédacteurs du bulletin du concours qu'ils lui ont apporté.

En prenant place au fauteuil de la présidence, M. A. Gautier s'est exprimé ainsi :

MESSIEURS,

Les paroles si flatteuses à mon égard que vient de prononcer M. le président Lindet me touchent profondément ; mais c'est à lui que doivent revenir les éloges. Avec une activité infatigable, M. Lindet a présidé toutes nos séances de 1905 et celles du Conseil de la Société. Il a fait plus : grâce à ses relations et aux démarches qu'il s'est imposées, il a su trouver dans la haute industrie, des amitiés et des sympathies qui ont attiré à la Société, non seulement des membres nouveaux, mais de nouveaux prix et revenus. Nous lui en devons la plus vive gratitude et je suis sûr d'être votre interprète en l'en remerciant bien sincèrement.

En prenant place au fauteuil de la présidence, où, pour la troisième fois m'élèvent vos suffrages, mon premier devoir est de vous remercier et de vous dire que l'honneur, que vous m'avez ainsi fait, crée pour moi l'obligation stricte de mettre ma volonté, mes soins et mes efforts au service de la vie scientifique et des intérêts de la Société.

J'en suis membre depuis 42 ans et, sans avoir été l'un de ses fondateurs, j'ai pu assister à son développement, à sa jeunesse, à sa maladie de croissance et à son épanouissement actuel.

Fondée en 1857 par trois jeunes préparateurs, Arnaudon, Collinet et Ubaldini, elle vivote jusqu'en 1859, où Würtz créa le Bulletin. Il la présida après Dumas, Pasteur, Balard et Deville, en 1864. Je suis venu trouver Würtz à cette date et il m'a introduit ici.

A cette époque, la Science chimique française se divisait en trois écoles rivales, presque ennemies. La vieille École française des Berthollet, Gay-Lussac, J.-B. Dumas (ces précurseurs de la physicochimie) était restée l'école classique. Son plus actif représentant d'alors était H. Sainte-Claire Deville. Il amenait son bataillon d'élèves distingués de l'École Normale qui conservaient religieusement le système de notation et de conception dualistiques. L'École de Pharmacie, la grande pépinière des chimistes, marchait alors sous la bannière et avec les modes de formuler d'un très illustre chimiste encore vivant dont les travaux pesaient, avec raison, du plus grand poids sur les déterminations et les idées des jeunes chimistes. Venait enfin Würtz avec ses ardents élèves : Friedel, Ladenburg, Lauth, de Clermont, Salet, Crafts, Grimaux, Louguinine, Beilstein... Ils représentaient l'École militante de la

théorie atomique, de celle qui essayait, grâce au mode de liaison des atomes, d'inscrire dans les formules chimiques la constitution des corps. Laurent par ses recherches et ses idées sur la structure du naphthalène et de ses dérivés chlorés, avait été en 1833, le prophète de cette Ecole. Puis étaient venus Gerhardt et Williamson avec leur théorie des types; plus tard en 1849, Würtz y avait pris sa large part par sa découverte des ammoniacs composés, puis des glycols. Enfin, les recherches de Friedel sur l'hydrogénation de l'acétone (1866) avaient définitivement montré l'importance de la place que peut occuper un même radical dans la molécule. Mais combien de combats fallut-il livrer alors pour maintenir, défendre et perfectionner ces théories naissantes, encore bien imparfaites, et combien il a fallu se faire d'ennemis!

La Société chimique devint ainsi, comme le camp retranché de l'atomisme. Sans fermer la porte aux autres sectes, les brillants élèves de Würtz recevaient plus froidement ceux qui ne pensaient et n'écrivaient pas comme eux, et c'est ainsi qu'à l'époque de son développement et de son exubérante jeunesse, la Société chimique manqua tomber dans une maladie de croissance, puis de langueur. Sans l'abandonner, beaucoup de ces membres dont on n'adoptait ni les idées, ni la langue, portèrent ailleurs leurs excellentes communications, et la division des Ecoles alla s'accroissant. En passant du Lycée à la Sorbonne, à l'Ecole de Pharmacie ou de Médecine, les jeunes gens, obligés de changer de conceptions fondamentales et de formules, se rebutaient. Il en résulta pour eux de la lassitude et pour tous, une diminution sensible du nombre des chimistes et de la valeur des travaux français.

C'est ce temps que l'Allemagne, sous la poussée de sa jeunesse studieuse, des maîtres formés chez nous, et grâce à l'initiative de Kekulé surtout, et de Bayer, sut mettre à profit, pour nous devancer, et organiser un enseignement à la fois scientifique et appliqué dont tous vous connaissez les résultats.

Aujourd'hui, grâce à Dieu, cet état de chose a changé. Les hommes, d'ailleurs illustres, qui combattaient sous les anciennes bannières ont disparu ou se sont ralliés, et désormais la science chimique est correctement enseignée chez nous, avec la même langue, depuis l'école primaire jusqu'aux laboratoires où se font les découvertes.

C'est à ces causes, et aussi au zèle de ses Présidents successifs et de ses Secrétaires généraux, que la Société chimique de Paris doit d'être enfin entrée dans une ère de rapide développement et

dé prospérité qu'elle n'avait jamais connus. La science chimique française initiatrice avant ces luttes, reprend peu à peu le rang qu'elle n'aurait jamais dû perdre. Les savants nouveaux, les jeunes professeurs et chimistes, que je voudrais tous citer, mais dont chacun ici connaît bien les noms, donnent à la Société par leurs travaux un lustre et une vie intense nouvelle qui, j'en suis certain, iront encore en grandissant.

Si, dans la mesure de ce que je puis faire, soit comme savant, soit comme Président de la Société, ou membre de son Conseil, mes efforts peuvent contribuer à grandir son influence et sa prospérité, croyez bien, Messieurs, que je n'y épargnerai pas ma peine, heureux si, en quittant les fonctions auxquelles vous m'avez appelé pour cette année, je puis me dire que j'ai rempli mes devoirs au mieux des intérêts de la Société qui nous réunit tous dans une même communauté scientifique.

M. Armand Gautier annonce qu'il a reçu avis de M. le Maire de la ville de Rochefort, qu'un comité s'était formé dans cette ville pour élever un monument à la mémoire d'Édouard Grimaux, dont le nom est encore vivant dans le souvenir de tous les membres de la Société chimique.

Une liste de souscription sera déposée au Secrétariat général où les membres de la Société pourront s'inscrire.

M. BINET DU JASSONNEUX communique ses recherches sur la réduction des oxydes de manganèse par le bore.

La réduction des oxydes du manganèse par le bore au four électrique permet d'obtenir des fontes borées contenant de 3 à 28 0/0 de bore. La limite de saturation correspond au borure défini MnB^2 préparé déjà par MM. Troost et Hautefeuille.

L'action ménagée du chlore à chaud permet d'isoler un nouveau borure MnB facilement attaquant par les acides.

M. LINDET a constaté qu'une solution de résorcine offre la propriété assez inattendue de gonfler l'amidon, au même titre que l'eau chaude ou les alcalis. Il a, en collaboration avec M. Carpentier, appliqué cette propriété à la dissolution de l'amylocellulose, préparée par les procédés de MM. Maquenne et Roux, et à la mesure de son pouvoir rotatoire. Ses solutions dans la résorcine sont d'autant plus transparentes qu'elles sont moins concentrées, en sorte que l'on diminue la sensibilité de la lecture, au fur et à mesure que l'on augmente la quantité d'amylocellulose dissoute.

Néanmoins, ils ont constaté un pouvoir rotatoire très voisin de celui que l'on attribue aux dextrines $\alpha_D = 195^\circ$. Ils ont pu dialyser la solution d'amylacellulose et retrouver celle-ci à l'état inaltéré.

M. BOUDOUARD communique les résultats de ses recherches sur les points de fusion des silicoaluminates de calcium.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

15. — Réduction des oxydes du manganèse par le bore au four électrique et préparation du borure de manganèse MnB ; par M. BINET du JASSONNEIX.

Le bore amorphe pur préparé suivant la méthode indiquée par M. Moisson, réduit à une température élevée les oxydes du manganèse.

Au four à vent, il est difficile d'obtenir une masse fondue ; le mélange comprimé d'oxyde et de bore se transforme en une masse friable d'un gris métallique dans laquelle on trouve quelques globules de fonte de manganèse ne contenant pas plus de 5 à 10 0/0 de bore.

Au four électrique, l'acide borique formé dans la réduction est rapidement volatilisé et l'on obtient, même dans des creusets ou des nacelles en charbon, des fontes borées de manganèse non carburées parfaitement fondues.

Il est préférable d'opérer dans un four à tube : la réaction qui se fait dans une nacelle, peut être surveillée facilement. Dans le four à creuset la volatilité du manganèse rend l'opération irrégulière, quelque soin que l'on apporte à régler la durée et l'intensité de la chauffe.

Le mélange de protoxyde de manganèse, de bioxyde ou d'oxyde intermédiaire et de bore en proportions variables, fortement comprimé en pastilles, est introduit dans une nacelle de charbon dans un four électrique à tube chauffé par un courant de 400 ampères sous 100 volts. La réaction a lieu avec une rapidité qui varie depuis quelques secondes jusqu'à deux minutes environ, suivant la quantité de bore mélangée à l'oxyde : on retire la nacelle aussitôt que la masse a fondu et que le manganèse commence à se volatiliser.

Les fontes obtenues lorsque l'oxyde de manganèse est en excès par rapport au bore peuvent contenir jusqu'à 97 0/0 de métal. Dans ces conditions, elles se laissent limer facilement. Jusqu'à une teneur de 20 0/0 environ en bore, elles ne mouillent pas le charbon de la nacelle et se rassemblent en un globule métallique facile à détacher, ne contenant pas de carbone.

Lorsque leur teneur en bore s'élève au-dessus de ce chiffre, elles deviennent bien plus difficilement fusibles ; le carbone entre en réaction et se retrouve en petite quantité dans la fonte, seulement sous forme de borure de carbone bien cristallisé.

Il n'a pas été possible d'obtenir des fontes contenant plus de 28 0/0 de bore. Toutes ces fontes sont cassantes, faciles à pulvériser ; elles présentent une cassure cristalline et souvent des géodes tapissées de cristaux en aiguilles. Leurs propriétés magnétiques sont intéressantes.

Les fontes borées de manganèse sont attaquées à froid par les acides chlorhydrique et sulfurique étendus : celles qui contiennent moins de 15 à 16 0/0 de bore peuvent être entièrement dissoutes ; celles qui en contiennent davantage laissent un résidu de borure défini MnB^2 attaquant seulement par les acides concentrés d'une manière très lente. L'acide azotique les dissout toutes, les premières sans résidu, les secondes avec un résidu variable de borure de carbone cristallisé.

Le borure de manganèse MnB^2 préparé par MM. Troost et Hautefeuille (1) dans la réduction de l'acide borique par le carbure de manganèse, et contenant 28,6 0/0 de bore, représente dans les expériences précédentes la limite de saturation du manganèse par le bore. L'action ménagée du chlore à chaud permet d'isoler un second borure défini répondant à la formule MnB .

Si l'on traite, après pulvérisation grossière, une fonte contenant 10 à 15 0/0 de bore par un courant de chlore, l'attaque se produit au rouge sombre avec incandescence, mais elle s'arrête aussitôt et le chlorure de manganèse fondu protège un résidu constitué par le borure défini MnB que des lavages rapides à l'eau, puis à l'alcool, permettent d'isoler.

Lorsque la fonte contient plus de 15 0/0 de bore, l'attaque commence à une température plus élevée ; elle ne s'arrête pas d'une façon aussi nette, et le résidu, après lavage à l'eau, ne présente pas une composition définie. Il est facile de constater qu'il est formé d'un mélange du borure MnB et du borure MnB^2 : un traite-

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, t. 81, p. 1263.

ment par l'acide chlorhydrique concentré isole ce dernier qui n'est attaqué que lentement à froid.

Propriétés du borure de manganèse MnB . — Le borure MnB présente l'aspect d'une poudre métallique blanc grisâtre formée de petits cristaux brisés. Sa densité est de 6,2 à 15°.

Il s'enflamme au contact du fluor à la température ordinaire. Le chlore l'attaque au rouge clair sans incandescence. Il n'est pas altéré dans le brome liquide même à l'ébullition, mais il brûle dans la vapeur de brome au rouge très sombre. La vapeur d'iode l'attaque légèrement au rouge. Chauffé dans l'oxygène il s'oxyde sans incandescence. L'azote et le gaz ammoniac, au-dessus de 1000° le transforment superficiellement en un composé azoté pulvérulent, d'un blanc grisâtre, inattaquable par les acides et dégageant de l'ammoniac avec formation d'un manganate sous l'action des alcalis et des carbonates alcalins en fusion.

Il est attaqué lentement par l'eau froide avec dégagement d'hydrogène et formation d'un dépôt ocreux d'hydrate manganique qui limite bientôt l'action; l'eau filtrée et limpide contient de l'acide borique en solution; elle se trouble quand on la chauffe et laisse déposer des flocons bruns. La vapeur d'eau agit de même; le borure est oxydé; le courant de vapeur entraîne de l'acide borique et de l'hydrogène.

Dans le gaz chlorhydrique, au rouge sombre, il donne du chlorure de manganèse, du chlorure de bore et de l'hydrogène. L'acide chlorhydrique en solution même étendue, le dissout à froid; l'hydrogène qui se dégage brûle avec une flamme verte, mais il n'entraîne pas de traces pondérables d'hydrogène boré: après un lavage dans une solution de potasse, des combustions eudiométriques ont montré que l'hydrogène était pur, et il n'a pas été possible de décélérer du bore dans la solution alcaline. Une expérience plus directe a été faite: une certaine quantité de borure ou d'une fonte borée a été placée dans un tube à essai avec de l'acide chlorhydrique étendu ou concentré; le tube était relié à l'appareil décrit par M. H. Moissan (1) pour la préparation et la dessiccation des gaz. Le premier tube à boules refroidi par le mélange d'acétone et de neige carbonique a retenu seulement l'eau et l'acide chlorhydrique entraînés par le dégagement d'hydrogène; on n'y a retrouvé aucune trace d'acide borique ou de bore; il ne s'est rien condensé dans le tube suivant refroidi par l'air liquide.

Le borure de manganèse étudié est également attaqué par les

(1) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. 137, p. 363.

acides fluorhydrique, sulfurique et azotique, étendus et froids. La solution ammoniacale et les solutions alcalines agissent sur lui d'une façon semblable à l'eau. Enfin, la soude et la potasse fondues, ainsi que les carbonates alcalins au rouge l'attaquent avec formation de manganates et de borates.

Analyse. Un poids déterminé de ce borure est attaqué par l'acide azotique étendu dans l'appareil décrit par M. H. Moissan pour le dosage du bore (1).

L'acide borique formé, entraîné par l'alcool méthylique, est dosé par un titrage alcalimétrique suivant la méthode de Jones modifiée par Stock (2). Le manganèse est pesé à l'état d'oxyde intermédiaire après précipitation à l'état de carbonate. Les résultats obtenus sont les suivants :

	I.	II.	III.	Théorie pour MnB.
Manganèse.	83,6	83,9	83,4	83,34
Bore.....	16,0	15,8	16,4	16.66

La composition du borure étudié est donc représentée par la formule MnB . Il prend place à la suite des borures définis et cristallisés FeB , NiC , CoB , préparés au four électrique par M. H. Moissan.

Après la publication aux comptes rendus (3) de la préparation et des propriétés de ce borure, M. E. Wedekind (4) a indiqué qu'il avait pu isoler ce composé par la méthode précédemment décrite, en partant de fontes borées de manganèse préparées par le procédé aluminothermique de Goldschmidt. La réduction des oxydes du manganèse par l'aluminium en présence soit de bore, soit d'acide borique, ne nous a jamais donné que des fontes très complexes contenant de l'aluminium et du borure d'aluminium AlB^2 en cristaux lamellaires inattaquables par l'acide chlorhydrique. Ce composé se forme d'ailleurs facilement, ainsi qu'un alliage de manganèse et d'aluminium lorsqu'on chauffe une fonte borée de manganèse avec de l'aluminium au-dessus du point de fusion de ce métal. M. E. Wedekind s'est d'ailleurs borné à doser le manganèse dans les composés qu'il a étudiés. Il a considéré comme étant de l'hydrogène boré, l'hydrogène entraînant des traces d'acide borique ou de chlorure de bore et brûlant avec un flamme verte,

(1) A. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. 116, p. 1087.

(2) A. STOCK, Sur le dosage volumétrique de l'acide borique (*C. R.*, t. 130, p. 516).

(3) BINET DU JASSONEIX, *Comptes rendus*, t. 139, p. 1209.

(4) E. WEDEKIND, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 1228.

qui prend naissance dans la dissolution des fontes borées ou des borures de manganèse. Il a proposé d'employer ces derniers à la place du borure de magnésium dans la réaction décrite par MM. W. Ramsay et S. Hatfield (1). L'expérience que nous avons décrite précédemment montre que cette substitution ne donne aucun résultat.

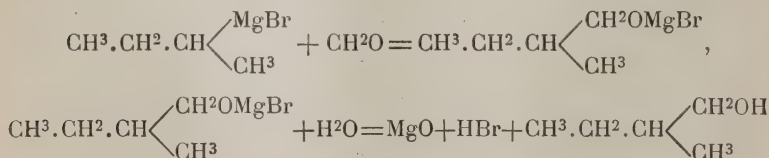
(Travail fait au laboratoire de M. H. Moissan, à la Sorbonne.)

N° 16. — Préparation de l'alcool isoamylique racémique,
par MM. P. FREUNDLER et E. DAMOND.

L'alcool isoamylique racémique $\text{C}^2\text{H}_5 \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} > \text{CH}.\text{CH}^2\text{OH}$, est un produit assez peu répandu. Il n'a été préparé jusqu'ici que par deux procédés également dispendieux. Le premier consiste dans la réduction de l'aldéhyde tiglique (2), et le deuxième dans la racémisation de l'alcool amylique actif par le sodium (3); les matières premières nécessaires à ces deux opérations sont elles-mêmes assez rares.

Ayant eu besoin de quantités assez considérables de cet alcool, nous avons cherché à instituer un meilleur procédé de préparation et nous avons de suite pensé à employer la méthode qui a servi à M. Locquin (4) pour préparer synthétiquement l'alcool isoamylique ordinaire $(\text{CH}^3)^2.\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{CH}$.

Cette méthode consiste à condenser le trioxyméthylène avec le dérivé magnésien butylique correspondant, c'est-à-dire avec l'isobutylmagnésium dans le cas de M. Locquin, et avec le butylmagnésium secondaire dans le cas qui nous occupe :



Quant au dérivé butylique secondaire, nous nous sommes servis après divers tâtonnements, du bromure qui s'obtient avec un bon

(1) *Proced. Chem. Soc.*, t. 17, p. 122.

(2) HERZIG, *Mon. f. Chem.*, t. 3, p. 123. — LIEBEN, ZEISEL, *Mon. f. Chem.*, t. 7, p. 60.

(3) FRANKLAND, PRICE, *Chem. Soc.*, t. 71, p. 255.

(4) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 599.

rendement en faisant agir le tribromure de phosphore sur l'alcool butylique secondaire.

Ce dernier enfin, s'obtient avec une grande facilité, au moyen de la merveilleuse méthode de M. Sabatier, c'est-à-dire en hydrogénant la méthyléthylcétone en présence de nickel réduit.

Cette méthode nous a fourni, en tenant compte de la méthyléthylcétone récupérée, environ 140 gr. d'alcool amylique pur, en partant de 210 gr. de méthyléthylcétone, ce qui correspond à environ 54 0/0 de la théorie. De plus, nous avons recueilli en tête quelques grammes d'alcool aqueux et en queue, une certaine quantité (environ 7 0/0) de formal diamylique $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{OC}^3\text{H}^{11} \\ \text{OC}^5\text{H}^{11} \end{smallmatrix}$.

Ce procédé est donc extrêmement avantageux, et il est facile à mettre en œuvre, ainsi qu'on va le voir. Avant cependant de décrire le mode opératoire, nous avons à faire quelques remarques d'ordre plus général au sujet de chacune des phases de la préparation.

I. — Préparation de l'alcool butylique secondaire.

La réduction de la méthyléthylcétone au moyen du nickel et de l'hydrogène a été effectuée sans difficulté en suivant les prescriptions de MM. Sabatier et Senderens et celles de M. Brunel pour le cyclohexanol. Nous nous sommes servis d'un bain d'huile spécial, qui sera décrit dans un autre mémoire et dont la température était maintenue vers 140° environ.

Le produit brut de l'hydrogénation a été soumis directement à la distillation fractionnée ; il a fourni après trois ou quatre rectifications au tube de Bel, une certaine quantité d'alcool butylique secondaire (1) bouillant à 99-99°,5, suffisamment pur pour pouvoir être traité.

II. — Préparation du bromure de butyle secondaire.

Après avoir vainement cherché à préparer avantageusement le chlorure de butyle au moyen du gaz chlorhydrique, nous avons adopté la méthode de MM. Norris et Green (2). Cette méthode consiste à traiter l'alcool par 1 mol. 1/2 de tribromure de phosphore.

Lorsqu'on effectue cette opération à froid, on observe une réaction énergique, mais si l'on maintient la température au-dessous de

(1) Le rendement ne peut être évalué, parce que les têtes de rectification ont été soumises plusieurs fois à l'hydrogénation.

(2) *Am. Chem. Journ.*, t. 26, p. 293.

10°, il ne se sépare pas d'acide phosphoreux, le liquide restant absolument limpide. Si, dans ces conditions, on précipite le produit par l'eau, on obtient environ 66-72 0/0 de bromure, le reste étant constitué par des produits solubles.

Si, au contraire, on chauffe la masse après l'avoir laissé reposer quelque temps, il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance et le liquide se trouble peu à peu, tandis qu'il se dépose de l'acide phosphoreux. On obtient ainsi plus de 83 0/0 de bromure.

Ces phénomènes démontrent que, dans l'action première du tribromure de phosphore sur l'alcool, il doit se faire un phosphite acide, soluble dans l'alcool et le bromure; lorsqu'on chauffe, ce phosphite réagit sur l'excès de tribromure en donnant une nouvelle quantité de bromure et de l'ac. phosphoreux ou l'un de ses anhydrides. Cette hypothèse est corroborée par le fait que l'addition à froid du dernier quart de tribromure ne provoque plus aucune élévation de température.

III. — Transformation du bromure de butyle en alcool amylique.

L'exécution de cette troisième phase de la réaction a présenté beaucoup de difficultés et ce n'est que par hasard que nous avons découvert un tour de main grâce auquel la formation du dérivé magnésien a pu se faire convenablement.

Lorsqu'on fait agir le magnésium sur le bromure de butyle en présence d'éther pur, c'est-à-dire dans les conditions habituelles, il se fait une quantité notable de carbures volatils, constitués par du butylène et probablement aussi par du butane et le rendement en magnésien en est sensiblement amoindri.

Or, nous avons observé dans une réaction du même genre, qu'en employant de l'éther impur renfermant un peu de sulfure de carbone, l'attaque du magnésium par le dérivé halogéné était complètement arrêtée. Nous avons eu l'idée de nous servir de ce même éther pour la préparation de l'alcool amylique et cette fois, au lieu d'avoir une réaction brutale et instantanée, le métal s'est attaqué peu à peu, presque sans dégagement gazeux, et à la fin seulement, il a été nécessaire de refroidir extérieurement.

MM. Bischoff (1) et Ahrens (2) ont signalé récemment l'influence retardatrice de certains composés (aldéhydes, cétones, éthers) sur la formation des organo-magnésiens; ils ont même montré que dans le cas du bromure d'éthylène, il est possible d'éviter, par

(1) *D. ch. G.*, t. 38, p. 2078.

(2) *Ibid.*, t. 38, p. 3260.

l'adjonction de ces substances, le dégagement d'éthylène et de remplacer à volonté l'un des bromes ou tous les deux par le groupement MgBr . Toutefois, cette observation ne présente pas grand intérêt au point de vue pratique dans le cas du bromure d'éthylène, car les composés ainsi obtenus ne se prêtent pas à des condensations ultérieures.

Au contraire, l'emploi de ces substances retardatrices et celui du sulfure de carbone en particulier, pourront rendre de grands services lorsqu'il s'agira des dérivés halogénés secondaires, par exemple. Nous ajouterons que cette action du sulfure de carbone a été utilisée dans d'autres cas avec le même succès. Le sulfure paraît lui-même se transformer au cours de la réaction; en effet, après avoir effectué la condensation avec le trioxyméthylène, nous avons isolé du produit de la réaction une petite quantité d'aldéhyde trithioformique caractérisée par ses propriétés et son point de fusion.

Une seconde condition essentielle pour obtenir de bons rendements en alcool amylique est la suivante: il est nécessaire d'employer du trioxyméthylène aussi sec que possible et en quantité théorique. Si l'on ajoute un excès de réactif, on obtient peu d'alcool et en revanche une grande quantité du formal correspondant.

Or, nous n'avons pas réussi à hydrolyser ce dernier avec un rendement convenable. Le formal n'est pas sensiblement attaqué par l'acide sulfurique dilué, froid ou chaud; l'acide concentré le dissout bien, mais en le transformant principalement en iso-amyène et en produits de polymérisation de ce dernier. On régénère en tous cas extrêmement peu d'alcool amylique (10 0/0 environ).

Nous avons caractérisé l'alcool amylique par son nitrophthalate acide; ce dernier s'obtient très facilement par le procédé de M. Marekwald (1) et il est pur du premier coup, n'étant pas constitué par un mélange d'isomères.

En somme, cette méthode de préparation de l'alcool amylique est très avantageuse et pratique et elle permettra d'obtenir facilement ce composé fort intéressant au point de vue de l'isomérisie.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous n'avons rien à ajouter aux indications données pour la réduction catalytique de la méthyléthylcétone. Les rendements seront indiqués ultérieurement.

(1) *D. ch. G.*, t. 34, p. 485.

Bromure de butyle secondaire. — 260 gr. d'alcool butylique sont additionnés peu à peu de 450 gr. de tribromure de phosphore, la masse étant maintenue à 0°-10° et agitée continuellement au moyen d'une turbine. Après 12 heures de repos à froid, on chauffe une demi-heure au bain-marie, puis on verse le produit sur de la glace. Le bromure qui se sépare, est lavé plusieurs fois à l'eau et à la soude diluée, séché sur du chlorure de calcium et rectifié.

On obtient de premier jet environ 400 gr. de bromure pur passant de 90°, 5 à 91°, 8; le résidu est constitué par une petite quantité de phosphite neutre.

Alcool amylique. — 325 gr. de bromure sont dissous dans 600 gr. d'éther renfermant un peu de sulfure de carbone (1) et additionnés de 57 gr. de magnésium en rubans. Après avoir amorcé par un cristal d'iode ou une goutte d'un magnésien déjà formé, on laisse la réaction se poursuivre d'elle-même, en refroidissant vers la fin de l'opération, lorsqu'il se manifeste une légère ébullition. La disparition du métal est totale après 3 heures. On chauffe alors 1/4 d'heure au bain-marie, puis on introduit dans la solution refroidie, d'un seul coup, 70 gr. de trioxyméthylène sec (2). Ce dernier se dissout presque intégralement et de suite sans qu'il y ait d'échauffement notable. On laisse reposer 12 heures, puis on chauffe 24 heures à l'ébullition.

La solution étherée est alors décomposée peu à peu par un excès d'acide sulfurique dilué et la couche aqueuse est soumise à un certain nombre d'épuisements; finalement on lave les extraits étherés avec une solution saturée de carbonate de potasse, on sèche sur du carbonate anhydre et on rectifie au tube Le Bel.

Dans ces conditions, on obtient les fractions suivantes :

Au-dessous de 110°.....	presque rien.
De 110 à 127°	environ 5 gr. d'alcool amylique humide.
De 128 à 131°	145 gr. d'alcool pur.
De 131 à 195°	presque rien.
De 195 à 205°	environ 15 gr. de formal brut.

(1) La purification de l'éther par le sodium est absolument insuffisante pour rendre au dissolvant son activité; l'éther ordinaire qui renferme des quantités assez fortes de produits sulfurés, doit toujours être lavé au préalable avec de l'acide sulfurique à 50 0/0.

(2) Le trioxyméthylène employé est le produit commercial; nous l'avons chauffé d'abord dans le vide à 100°, tant qu'il distillait de l'eau, puis le résidu a été desséché à froid, dans le vide, sur de l'acide sulfurique concentré pendant plusieurs jours.

Pour purifier complètement l'alcool, nous l'avons chauffé avec de la potasse fondue, ce qui n'a, d'ailleurs, pas modifié ses propriétés. L'alcool amylique pur bout à 128° sous 749 mm.

Sa combustion, effectuée en tube fermé, nous a fourni les chiffres suivants : substance employée, $0^{\text{gr}}, 4179$; acide carbonique, $1^{\text{gr}}, 0442$; eau, $0^{\text{gr}}, 5123$ — soit en centièmes, trouvé : C, 68.15 ; H, 13.62 — calculé pour $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$: C, 68.18 ; H, 13.64.

Formal diamylique $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{OC}^5\text{H}^{11} \\ \text{OC}^5\text{H}^{11} \end{matrix}$. — Ce composé a été purifié par plusieurs traitements à la potasse fondue ; il se présente sous la forme d'un liquide mobile, d'odeur assez fine, insoluble dans l'eau et les acides dilués. Le formal diamylique bout à $204\text{--}205^{\circ}$.

Combustion. — $0^{\text{gr}}, 2189$ de substance ont fourni $0^{\text{gr}}, 5638 \text{ CO}_2$ et $0^{\text{gr}}, 242 \text{ H}_2\text{O}$ — soit en centièmes, trouvé : C, 70.24 ; H, 12.28 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{24}\text{O}_2$: C, 70.21 ; H, 12.77.

m.-Nitrophthalate d'amyle. — 60 gr. d'acide m.-nitrophthalique f. à 244° , sont chauffés au bain-marie avec 25 gr. d'acide sulfurique concentré et 145 gr. d'alcool amylique. Au bout de 24 heures, l'acide a disparu. On traite alors par l'eau, on épuise à l'éther et après avoir chassé ce dernier, on distille le résidu dans le vide au bain-marie pour éliminer l'alcool amylique non étherifié. Le résidu sirupeux est additionné de son volume de sulfure de carbone, ce qui provoque un dépôt abondant de cristaux ; après avoir essoré et lavé avec un peu de sulfure de carbone, on purifie l'éther acide par deux ou trois cristallisations dans le benzène bouillant. On obtient ainsi des prismes blanc-jaunâtres qui fondent à 117° (l'isomère actif fond à 115°).

Combustion. — $0^{\text{gr}}, 3158$ de substance ont fourni $0^{\text{gr}}, 6416 \text{ CO}_2$ et $0^{\text{gr}}, 1566 \text{ H}_2\text{O}$ — soit en centièmes, trouvé : C, 55.41 ; H, 5.51 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{15}\text{NO}_6$: C, 55.55 ; H, 5.33.

Nous nous réservons l'étude des dérivés immédiats de l'alcool amylique racémique.

(Laboratoire de 2^e année. Institut de chimie appliquée
de la Faculté des Sciences de Paris.)

N^o 17. — Sur la déshydratation des éthers β-alcoyloxypivaliques (I) ; par M. A. COURTOT.

La déshydratation des acides alcools β a été employée depuis fort longtemps comme moyen de préparation des acides non saturés αβ. Toutefois, à côté de l'acide non saturé αβ, qui reste

dans tous les cas le produit principal de 1^{re} réaction, il se forme quelquefois une certaine quantité d'acide non saturé $\beta\gamma$. C'est ainsi que Fittig et Spenzer (1), par distillation de l'acide β oxyvalérique, ou par son action sur des solutions alcalines, ont obtenu un mélange d'acides non saturés $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$. De même l'acide β oxyisoheptylique (2) donne, dans les mêmes conditions, de l'acide $\beta\gamma$ isoheptylénique et l'acide β oxyisooctylique de l'acide $\beta\gamma$ isooctylénique (3).

Cependant il existe toute une série d'acides alcools β , les acides β alcools $\alpha\alpha$ dialcoylés, qui ne peuvent perdre une molécule d'eau en $\alpha\beta$, car ils n'ont plus d'hydrogène disponible sur l'atome de carbone α et il était permis de croire que la déshydratation de ces acides alcools donnerait uniquement de l'acide non saturé $\beta\gamma$. Toutefois les essais tentés dans cette voie ne confirmèrent point cette idée; sous l'action des agents de déshydratation employés, chaleur ou acide sulfurique, la plupart des acides alcools du type considéré se scindent en une molécule d'aldéhyde ou de cétone et une molécule d'acide saturé, suivant la réaction inverse de celle de leur préparation. C'est ainsi que l'acide triméthylhydracrylique se décompose en éthanal et acide isobutyrique (4), l'acide $\alpha\alpha$ méthylpropyl β méthylhydracrylique donne de l'éthanal et de l'acide méthylpropylacétique (5), l'acide $\alpha\alpha$ diéthyl β méthylhydracrylique donne de l'éthanal et de l'acide diéthylacétique (6). Dans d'autres cas, on observa le départ d'acide carbonique et la formation d'alcool et de carbure éthylénique (7). C'est ainsi que l'acide tétraméthylhydracrylique se décompose par action de l'acide sulfurique et donne un mélange de diméthylisopropylcarbinol et de tétraméthyléthylène (8), l'acide diméthylisopropylhydracrylique, par action de l'acide sulfurique à 160°, donne le diméthylisopropyléthylène (9), l'acide diméthylparaisopropylphénylhydracrylique distillé en présence d'acide sulfurique à 25 0/0 donne le paraisopropylisobutényl benzène (10). Enfin, l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau produit, dans certains cas, une migration de la fonction alcool qu

(1) FITTIG et SPENZER, *Lieb. Ann.*, t. 283, p. 78.

(2) FITTIG et FEURER, *Lieb. Ann.*, t. 283, p. 143.

(3) FITTIG et WEIL, *Lieb. Ann.*, t. 283, p. 286.

(4) EPHRUSSI et RÉFORMATSKY, *Journ. Ph. Ch. russe*, t. 28, p. 600.

(5) JONES, *Lieb. Ann.*, t. 226, p. 228.

(6) SCHNAPP, *Lieb. Ann.*, t. 201, p. 65.

(7) RÉFORMATSKY, *Journ. Ph. Ch. russe*, t. 54, p. 477.

(8) RÉFORMATSKY et PLESKONOSOW, *D. ch. G.*, t. 28, p. 2839.

(9) RÉFORMATSKY, *Journ. Ph. Ch. russe*, t. 28, p. 25.

(10) SCHAPOSCHNIKOW, *Ch.*, 1899, t. 1, p. 1205.

se place en γ et on obtient la lactone de l'acide alcool γ correspondant. Ce résultat fut obtenu avec l'acide diméthylisopropylhydra-crylique (1), l'acide diméthylhexylhydra-crylique (2), l'acide diméthylisobutylhydra-crylique (3).

Toutefois l'obtention d'acide $\beta\gamma$ non saturé était possible et c'est ainsi que M. Bouveault (4), en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le triméthylhydra-crylate d'éthyle obtint à côté du $\alpha\alpha$ diméthyl β chlorobutyrate d'éthyle, une certaine quantité d' α diméthylisocrotonate d'éthyle.

Nous avons trouvé un procédé de déshydratation général, permettant d'obtenir, avec de très bons rendements, les acides α dialcoyl $\beta\gamma$ non saturés, dans l'action de l'anhydride phosphorique sur les éthers sels des acides alcoyloxy-pivaliques. Ces éthers alcools ont été préparés par condensation du bromisobutyrate d'éthyle avec des aldéhydes ou des cétones en présence de zinc, suivant le procédé connu (5) et déjà appliqué à la préparation de l'oxypivalate d'éthyle lui-même (6). Soumis à l'action de l'anhydride phosphorique, ils donnent l'éther sel non saturé $\beta\gamma$, mélangé parfois d'une petite quantité d'acide non saturé correspondant, qui résulte d'une saponification partielle de l'éther par l'acide phosphorique. La déshydratation se fait plus facilement dans le cas des éthers à fonction alcool tertiaire que dans le cas où la fonction alcool est secondaire; elle peut atteindre et dépasser des rendements de 90 0/0.

Par cette méthode nous avons obtenu les acides diméthylvinyl-acétique, diméthylpropénylacétique, diméthylisopropénylacétique, diméthylphénylvinylacétique; nous les avons étudiés complètement et en avons vérifié la constitution par oxydation permanganique. L'acide diméthylvinylacétique, que nous avons obtenu identique à l'acide diméthylisocrotonique de M. Bouveault (7), a été différencié d'un acide que M. Perkin (8) a obtenu au moyen de l'acide α diméthylglutaconique, décrit sous le nom d'acide diméthylvinyl-acétique et qui est, en réalité, de l'acide pyrotérébique.

L'acide diméthylpropénylacétique avait été obtenu en petite

(1) RÉFORMATSKY, *Journ. Ph. Ch. russe*, t. 28, p. 25.

(2) BARIŁOWICZ, *Journ. Ph. Ch. russe*, t. 28, p. 360.

(3) KUKULESKO, *Journ. Ph. Ch. russe*, t. 28, p. 294.

(4) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 1062.

(5) RÉFORMATSKY, *Journ. Ph. Ch. russe*, t. 54, p. 469.

(6) E.-E. BLAISE et MARCILLY, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 115, 119, 308.

(7) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 1062.

(8) W. H. PERKIN, *Chem. Soc.*, t. 81 p. 256.

quantité par MM. Perkin et Smith (1) par décomposition de l'acide $\alpha\gamma$ triméthylglutaconique ; les constantes indiquées par ces auteurs, concordent avec celles de l'acide que nous avons préparé par déshydratation de l'acide éthyloxy-pivalique et que nous avons étudié. Enfin la déshydratation des acides diméthyloxy-pivalique et méthylphényloxy-pivalique nous a donné deux acides entièrement inconnus dont nous avons établi la constitution et dont nous avons préparé de nombreux dérivés.

Dans cette note nous décrivons encore un certain nombre d'alcools primaires $\beta\gamma$ non saturés, alcools dont on ne connaît jusqu'à ce jour que fort peu de représentants. Nous les avons préparés facilement en réduisant les éthers sels des acides $\beta\gamma$ non saturés par le sodium en présence d'alcool selon la méthode si commode de MM. L. Bouveault et G. Blanc (2). On sait que dans cette réduction les éthers sels non saturés $\alpha\beta$ sont hydrogénés et donnent des alcools primaires saturés, mais que, au contraire, la liaison éthy-lénique des éthers sels non saturés $\beta\gamma$ résiste à l'action hydrogé-nante du sodium et de l'alcool.

*Déshydratation du méthyloxy-pivalate d'éthyle, acide
diméthylvinylacétique*

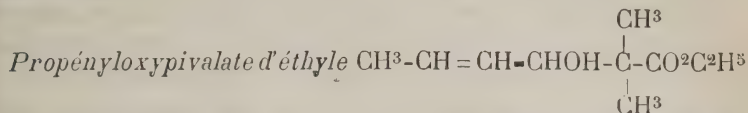
Préparation du méthyloxy-pivalate d'éthyle. — Nous avons préparé cet éther par condensation de l'éthanal avec le bromiso-butyraté d'éthyle en présence de zinc. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant puissant, on met 40 grammes de zinc en planures, 100 gr. de benzène très sec, 30 gr. d'éthanal ; dans ce mélange on laisse tomber peu à peu 100 gr. de bromisobutyrate d'éthyle. La réaction s'amorce le plus souvent d'elle-même et donne des rendements d'autant plus élevés qu'elle est plus vive ; on la complète en chauffant une demi-heure au bain-marie, puis on décompose le dé-ri-vé organométallique formé par l'eau ; on lave successivement la masse à l'acide sulfurique étendu et à l'ammoniaque, de façon à éliminer toute trace de zinc et on distille dans le vide. Nous avons recueilli d'abord un peu d'isobutyrate d'éthyle, puis le méthyloxy-pivalate d'éthyle légèrement impur bouillant de 96° à 100° sous 20 mm. Nous avons pu isoler un produit bouillant bien à 112° sous 13 mm., qui est constitué par du propényloxy-pivalate d'éthyle ainsi qu'une autre fraction bouillant à 175° sous 13 mm. qui est consti-

(1) W. H. PERKIN et Alice Emily SMITH, *Chem. Soc.*, t. 35, p. 40.

(2) L. BOUVEAULT et G. BLANC, *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 659.

tuée vraisemblablement de pentaméthylglutarate diéthylique symétrique que M. Bouveault (1) a déjà isolé dans cette réaction et que nous n'avons point étudiée.

Le rendement de l'opération en méthyloxypivalate atteint environ 70 0/0.

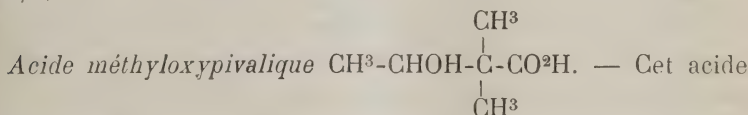


— Cet éther a déjà été obtenu par Jaworski (2) en condensant le crotonal avec le bromisobutyrate d'éthyle en présence de zinc.

Nous l'avons obtenu comme produit secondaire dans la réaction précédente. Il provient de la crotonisation d'une petite quantité d'éthanal, le crotonal formé se condensant ensuite avec le bromisobutyrate d'éthyle.

C'est un liquide incolore, légèrement visqueux, bouillant à 112° sous 13 mm.

Analyse : (I) Subst., 0^{gr},3349 ; CO², 0^{gr},7903 ; H²O, 0^{gr},2886 ; C 0/0, 0^{gr}64.36 ; H, 9.64. — (II) Subst., 0^{gr},1504 ; CO², 0^{gr},3553 ; H²O, 0^{gr},1305 ; C 0/0, 64.43 ; H, 9.70 — calculé pour C¹⁰H¹⁸O³ : C 0/0, 64.52 ; H, 9.67.



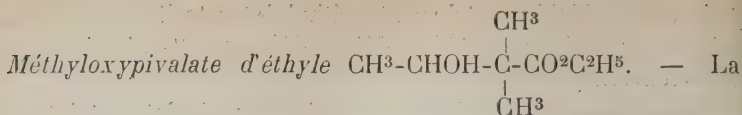
résulte de la saponification de son éther éthylique au moyen de la potasse alcoolique. En distillant le résultat de cette opération, on obtient une petite quantité d'acide isobutyrique provenant d'une décomposition partielle, puis l'acide alcool cherché bout à 148° sous 15 mm. et se présente sous forme d'un liquide visqueux qui ne tarde pas à cristalliser. La littérature chimique (3) présente cet acide comme étant liquide à la température ordinaire, en réalité il est solide, mais très hygroscopique et un cristal abandonné à l'air humide ne tarde pas à se liquéfier. Chauffé à l'abri de l'humidité, il fond vers 31°.

Analyse : Subst., 0^{gr},2149 ; CO², 0^{gr},4301 ; H²O, 0^{gr},1803 ; C 0/0, 54.60 ; H, 9.31 — calculé pour C⁶H¹²O³ : C 0/0, 54.52 ; H, 9.15.

(1) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 1062.

(2) W. JAWORSKI, *C.*, 1903, t. 2, p. 556.

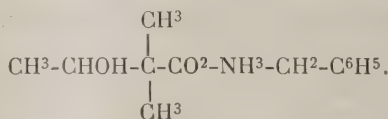
(3) EPHRURSI et RÉFORMATSKI, *Journ. Ph. Ch. russe*, t. 28, p. 600.



condensation de l'éthanal avec le bromisobutyrate d'éthyle donne le méthyloxy-pivalate souillé de traces d'impureté dont on ne peut le débarrasser par rectification. Nous l'avons obtenu à l'état de pureté en éthérifiant l'acide alcool pur au moyen de l'éthanol et d'acide chlorhydrique gazeux. C'est un liquide visqueux qui bout à 91° sous 13 mm.

Analyse : Subst., 0^{gr},2043; CO², 0^{gr},4485; H²O, 0^{gr},1850; C 0/0, 59.90; H, 10.15 — calculé pour : C⁸H¹⁶O³ : C 0/0, 59.95; H, 10.07.

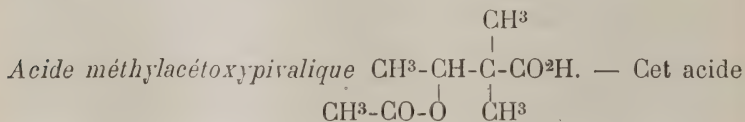
Méthyloxy-pivalate de benzylamine



— On a chauffé quelques heures à 180° au bain d'huile un mélange équimoléculaire d'acide méthyloxy-pivalique et de benzylamine; il ne s'est pas dégagé d'eau et, par refroidissement, le tout s'est pris en une masse formée de cristaux blancs, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, qui constituent le sel de benzylamine et non la benzylamide que nous avions cherché à préparer.

Le méthyloxy-pivalate de benzylamide recristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fusibles à 71°.

Analyse : Subst., 0^{gr},4108; N 20^{cc},6 (18°, 726^{mm}, 4); N 0/0, 5.70 — calculé pour C¹³H²¹O³N : N 0/0, 5.85.



éther sel est le produit de l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide méthyloxy-pivalique.

L'acide méthylacétoxy-pivalique bout à 147° sous 12 mm. et ne tarde pas à cristalliser; recristallisé dans le pétrole 60-80, il donne de gros cristaux fusibles à 58°.

Analyse : Subst., 0^{gr},2268; CO², 0^{gr},4570; H²O, 0^{gr},1690; C 0/0, 54.96; H, 8.33 — calculé pour C⁸H¹⁴O⁴ : C 0/0, 55.17; H, 8.04.

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3\text{-CH-C-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5. \\ | \quad | \\ \text{CH}^3\text{-CO-O} \quad \text{CH}^3 \end{array}$$

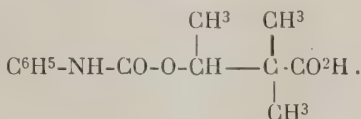
Méthylacétoxypivalate d'éthyle CH³-CH-C-CO²C²H⁵. — Nous

l'avons obtenu par action du chlorure d'acétyle sur le méthyloxy-pivalate d'éthyle. La réaction terminée, on lave la masse au bicarbonate de potasse et distille dans le vide.

Le méthylacétoxypivalate d'éthyle est un liquide visqueux, qui bout à 110° sous 24 mm.

Analyse : Subst., 0^{gr},2165 ; CO², 0^{gr},4707 ; H²O, 0^{gr},1750 ; C 0/0, 59.30 ; H, 9.04 — calculé pour C¹⁰H¹⁸O⁴ : C 0/0, 59.41 ; H, 8.91.

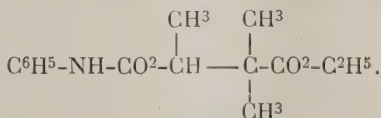
Phényluréthane de l'acide méthyloxy-pivalique



— A une molécule d'isocyanate de phényle on ajoute une molécule d'acide méthyloxy-pivalique en solution étherée. Au bout de trois jours la réaction est terminée ; on dissout la phényluréthane dans le bicarbonate de potasse, sépare la diphenylurée formée insoluble et acidifie par l'acide chlorhydrique. La phényluréthane mise en liberté cristallise et, recristallisée dans un mélange d'éther et de pétrole 20-40, se présente sous forme de petits cristaux durs fondants à 129°.

Analyse : Subst., 0^{gr},4150 ; N, 21 cc. (18° 727^{mm},4) ; N 0/0, 5.68 — calculé pour C¹²H¹⁷O⁴N : N 0/0, 5.59.

Phényluréthane du méthyloxy-pivalate d'éthyle



— Nous l'avons préparée en abandonnant à la température ordinaire un mélange équimoléculaire d'isocyanate de phényle et de méthyloxy-pivalate d'éthyle. Au bout de 10 jours, on reprend par le benzène, sépare la diphenylurée insoluble et fait recristalliser la phényluréthane dans un mélange d'éther et de pétrole 20-40 ; on obtient ainsi de belles aiguilles blanches fusibles à 86°.

Analyse : Subst., 0^{gr},4110 ; N, 19^{cc},6 (18° 722 mm.) ; N 0/0 5,31 — Calculé pour C¹³H²¹O⁴N : N 0/0 5.02.

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{Acide méthylodopivalique } \text{CH}^3\text{-CHI-C-CO}^2\text{H.} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

— On chauffe

6 heures au bain-marie un mélange d'une molécule d'acide méthylloxypivalique avec 5 molécules d'acide iodhydrique fumant et un peu de phosphore rouge. On verse ensuite sur de la glace et reprend à l'éther ; par évaporation, l'éther abandonne l'iodure cherché, qui, recristallisé dans le pétrole 20-40, donne de très petits cristaux fusibles à 44°.

Analyse : Subst., 0^{gr},3997 ; AgI, 0^{gr},3871 ; I 0/0 52.33 — calculé pour C⁶H¹¹O²I : I 0/0, 52.42.

Déshydratation du méthylloxypivalate d'éthyle. — Dans un ballon de 500 centimètres cubes on introduit 25 grammes d'anhydride phosphorique et 50 grammes de benzène sec ; on y ajoute en deux ou trois fois 50 grammes de méthylloxypivalate d'éthyle. La masse s'échauffe, passe au rose, au rouge brique puis au brun ; on adapte alors au ballon une colonne peu puissante suivie d'un réfrigérant et on distille au bain d'huile. Le benzène passe d'abord, puis la température du distillat monte rapidement à 140° et il distille du diméthylvinylacétate d'éthyle. A la fin de l'opération on fait le vide dans l'appareil de façon à recueillir la totalité des produits distillables.

La rectification permet de séparer facilement le benzène de l'éther non saturé qui bout de 140° à 143° sous la pression ordinaire et que l'on obtient avec un rendement de 70 à 75 0/0.

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{Acide diméthylvinylacétique } \text{CH}^2=\text{CH-C-CO}^2\text{H.} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

— Nous l'a-

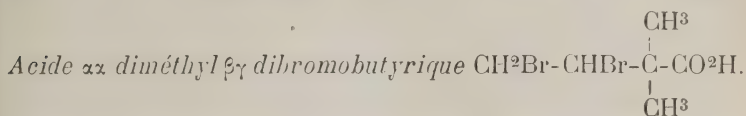
vons préparé en saponifiant son éther par la potasse alcoolique. Distillé dans le vide, l'acide a passé entièrement à 99° sous 23 millimètres. La constance du point d'ébullition nous montrait la pureté du produit, toutefois, craignant d'avoir affaire à un mélange d'isomères, nous avons employé le procédé de purification suivant : tout l'acide obtenu a été transformé en sel de calcium et ce sel a été soumis à des cristallisations successives dans l'eau bouillante. Nous avons dosé l'eau de cristallisation sur des échantillons prélevés dans les différentes fractions et nous avons trouvé que ce sel cristallise constamment avec 5 molécules d'eau. Après nous être ainsi assuré que nous avions affaire à un produit parfaitement

homogène, nous avons régénéré l'acide de son sel au moyen d'acide sulfurique étendu.

L'acide diméthylvinylacétique est un liquide mobile, incolore, insoluble dans l'eau. Il bout à 99° sous 23 millimètres, à 185° sous la pression atmosphérique. Par refroidissement il cristallise en longues aiguilles blanches fusibles vers - 6°.

Densité : Poids apparent de l'eau 7,4221, de l'acide 7,1070. Densité : $D^{15} = 0,9567$.

Analyse : Subst., 0^{gr},1962 ; CO₂, 0^{gr},4546 ; H₂O, 0^{gr},1545 ; C 0/0, 63,20 ; H, 8.81 — calculé pour C₆H₁₀O₂ : C 0/0, 63.15 ; H, 8.80.



— Cet acide dibromé s'obtient en laissant tomber goutte à goutte une solution chloroformique de brome dans de l'acide diméthylvinylacétique maintenu à 0°. Le chloroforme, distillé dans le vide, abandonne un solide blanc soluble dans l'éther et l'alcool qui recristallise dans un mélange d'éther et de pétrole 20-40 en groupes de fines aiguilles fusibles à 90°.

Analyse : Subst., 0^{gr},1649 ; AgBr, 0^{gr},2265, Br 0/0, 58.44 — calculé pour C₅H₁₀O₂Br₂ : Br 0/0, 58.39.

Diméthylvinylacétate de calcium (+ 5H₂O). — Préparé par action du carbonate de calcium sur l'acide non saturé le diméthylvinylacétate de calcium cristallise dans l'eau en longues aiguilles qui retiennent 5 molécules d'eau de cristallisation.

Analyse : Subst., 0^{gr},4600 ; perte à 110°, 0^{gr},1169 ; CaSO₄, 0^{gr},1748 ; H₂O 0/0, 25.42 ; Ca, 11.19 — calculé pour C₁₂H₁₈O₄Ca, 5H₂O : H₂O 0/0, 25.28 ; Ca, 11.24.

Diméthylvinylacétate de baryum (5H₂O). — On neutralise par du carbonate de baryum l'acide non saturé ; le sel ainsi formé, peu soluble dans l'eau, cristallise dans ce solvant avec 5 molécules d'eau. — Analyse : Subst., 0^{gr},5206 ; perte à 110°, 0^{gr},1047 ; BaSO₄, 0^{gr},2672 ; H₂O 0/0, 20.11 ; Ba, 30.21 — calculé pour C₁₂H₁₈O₄Ba, 5H₂O : H₂O 0/0, 19.84 ; Ba, 30.31.

Diméthylvinylacétate de zinc (anhydre). — Préparé au moyen de l'oxyde de zinc, ce sel, peu soluble dans l'eau, cristallise anhydre en longues aiguilles dans ce dissolvant.

Analyse : Subst., 0^{gr},4553, Zn, 0^{gr},1283 ; Zn 0/0, 22.64 — calculé pour C₁₂H₁₈O₄Zn : Zn 0/0, 22.44.

Diméthylvinylacétate de cuivre (anhydre). — Par action de

l'acide non saturé sur le carbonate de cuivre, le sel formé, insoluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool étendu en magnifiques aiguilles vert foncé. — *Analyse* : Subst., 0^{sr},3461; CuO, 0^{sr},0958; Cu 0/0, 22.12. Calculé pour C¹²H¹⁸O⁴Cu : Cu 0/0, 22.07.

Diméthylvinylacétate de lithium (anhydre). — Préparé au moyen du carbonate de lithium, ce sel est très soluble dans l'eau et cristallise anhydre. — *Analyse* : Subst., 0^{sr},6357; LiSO⁴, 0^{sr},2880; Li 0/0, 5.78 — calculé pour C⁶H⁹O²Li : Li 0/0, 5.86.

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{Diméthylvinylacétate d'éthyle } \text{CH}^2 = \text{CH} - \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5. \text{ — Le} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

diméthylvinylacétate d'éthyle provenant de la déshydratation du méthoxyxypivalate d'éthyle n'a pu être purifié complètement par rectification. Nous avons obtenu cet éther à l'état de pureté en éthérifiant l'acide diméthylvinylacétique par action de l'éthanol en présence d'acide sulfurique. Le diméthylvinylacétate d'éthyle est un liquide mobile, incolore, doué d'une odeur agréable, qui bout à 141-142° sous la pression atmosphérique. — *Analyse* : Subst., 0^{sr},2055; CO², 0^{sr},5079; H²O, 0^{sr},1849; C 0/0, 67.41; H, 10.06 — calculé pour C⁸H¹⁴O² : C 0/0, 67.60; H, 9.86.

Chlorure de diméthylvinylacétyle. — Ce chlorure d'acide résulte de l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide non saturé. C'est un liquide à odeur piquante qui bout à 26° sous 14 millimètres. — *Analyse* : Subst., 0^{sr},1592; AgCl, 0^{sr},1807; Cl 0/0, 27.00 — calculé pour C⁶H⁹OCl : Cl 0/0, 26.80.

Diméthylvinylacétphénylhydrazide. — Nous l'avons préparée en chauffant 3 heures au bain d'huile à 170° un mélange équimoléculaire d'acide non saturé et de phénylhydrazine. Par refroidissement la phénylhydrazide cristallise; on la fait recristalliser dans l'éther ou elle donne de petits cristaux brillants fusibles à 98°. — *Analyse* : Subst., 0^{sr},1936; N, 22^{cc},9 (9° 731^{mm},8); N 0/0, 13.88 — calculé pour C¹²H¹⁶ON² : N 0/0, 13.72.

Diméthylvinylacétanilide. — Nous n'avons pu obtenir ce corps par action de l'aniline sur l'acide non saturé; nous l'avons préparé par action d'une molécule de chlorure d'acide sur deux molécules d'aniline dissoute dans 10 fois son poids d'éther. On sépare le chlorhydrate d'aniline formée en essorant et la solution éthérée abandonne l'aniline par distillation. La diméthylvinylacétanilide est très soluble dans l'éther et l'alcool; recristallisée dans un

mélange d'éther et de pétrole 20-40 elle donne de très gros cristaux qui fondent à 83°.

Analyse : Subst., 0^{gr},2532 ; N 16^{cc},2 (9° 731^{mm},5) ; N 0/0 7,45 — calculé pour C¹²H¹⁵ON : N 0/0, 7,41.

Diméthylvinylacétamide. — On sature de gaz ammoniac sec du chlorure de diméthylvinylacétyle dissous dans 10 fois son poids d'éther. On essore ensuite pour séparer le chlorhydrate d'ammoniaque formé, et en évaporant l'éther, l'amide cristallise ; on la fait recristalliser dans un mélange d'éther et de pétrole 20-40.

La diméthylvinylacétamide constitue de petits cristaux blancs, très solubles dans l'éther, l'alcool et l'eau, moins soluble dans le benzène, qui fondent à 93°. — *Analyse* : Subst., 0^{gr},2055 ; N, 22^{cc},1 (10°, 732^{mm},2) ; N 0/0, 12,50 — calculé pour C⁸H¹¹ON : N 0/0, 12,39.

Réduction de l'acide diméthylvinylacétique.

CH³
|
Diméthyl 22 butène 3 ol 1 CH² = CH-C-CH²OH. — Nous avons
|
CH³

préparé cet alcool en réduisant par le sodium le diméthylvinylacétate d'éthyle. Dans cette opération la liaison éthyénique βγ n'est pas altérée comme l'ont montré MM. Bouveault et Blanc (1).

Le diméthylbuténol est un liquide mobile, peu odorant, qui bout à 130-131° sous la pression atmosphérique.

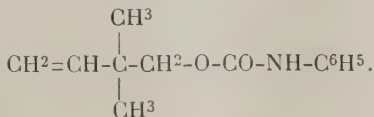
Analyse : Subst., 0^{gr},1933, CO², 0^{gr},5088 ; H²O, 0^{gr},2117 ; C 0/0, 71.79 ; H, 12.25 ; calculé pour C⁶H¹²O : C 0/0, 72.00 ; H, 12.00.

CH³
|
Acétate de diméthylbutényle CH² = CH-C-CH²-O-CO-CH³. —
|
CH³

Cet éther résulte de l'action de l'anhydride acétique sur le diméthylbuténol. L'acétate de diméthylbutényle est un liquide à odeur agréable qui bout à 149° sous la pression ordinaire.

Analyse : Subst., 0^{gr},2333 ; CO², 0^{gr},5772 ; H²O, 0^{gr},2064 ; C 0/0, 67.48 ; H, 9.90 — calculé pour C⁸H¹⁴O² : C 0/0, 67.60 ; H, 9.86.

Diméthylbuténolphényluréthane



— A l'alcool primaire, étendu de son volume d'éther, on ajoute la

(1) L. BOUVEAULT et G. BLANC, *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 639.

quantité théorique d'isocyanate de phényle. Au bout de quelques heures on chasse l'éther au bain-marie et le résidu cristallise ; on le fait recristalliser dans le pétrole 40-60. Cette phényluréthane se présente sous forme de longues aiguilles fusibles à 68-69°. — *Analyse*: Subst., 0^{gr},3541 ; N, 19^{cc},5 (10° 735^{mm},5) ; N 0/0, 6.43 — calculé pour C¹³H¹⁷O²N : N 0/0, 6.39.

Constitution de l'acide diméthylvinylacétique.

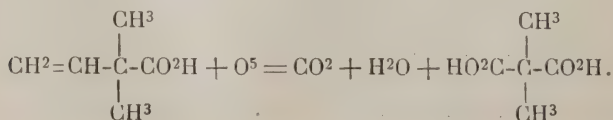
L'acide diméthylvinylacétique fixe facilement une molécule d'acide iodhydrique, l'atome d'iode se fixant en β par rapport au carboxyle. Or, si la formule de constitution que nous attribuons à notre acide non saturé est exacte, ce produit doit être identique à l'acide méthyl iodopivalique que nous avons préparé à partir de l'acide méthyloxy pivalique. Les deux acides iodés fondent tous deux à 44°, leur mélange fond au même point ; ils sont donc identiques. La constitution de l'acide non saturé se trouve démontrée ; toutefois nous l'avons vérifié de façon plus certaine encore par oxydation permanganique.

Oxydation de l'acide diméthylvinylacétique. — L'oxydation permanganique de l'acide diméthylvinylacétique, si elle est opérée à 0° et en solution étendue, donne des résultats peu satisfaisants. Pour qu'elle soit nette, il faut opérer de la façon suivante : l'acide non saturé, dissous dans un peu de bicarbonate de potasse, est additionnée de permanganate de potasse en solution à 5 0/0 en maintenant la température à 50°. Après avoir ajouté la quantité d'oxydant correspondant à 5 atomes d'oxygène, on essore pour séparer le bioxyde de manganèse, puis concentre fortement la solution aqueuse. Cette solution est alors acidulée, puis épuisée très largement à l'éther ; la solution étherée abandonne par distillation une masse de cristaux blancs imprégnés d'un liquide à odeur isobutyrique. Par recristallisation dans l'éther on obtient de beaux cristaux d'un acide que nous avons identifié au moyen de son point de fusion avec l'acide diméthylmalonique, et qui par décomposition pyrogénée, donne de l'acide isobutyrique.

Analyse : Subst., 0^{gr},2524 ; CO², 0^{gr},4181 ; H²O, 0^{gr},1373 ; C 0/0, 45,18 ; H, 6,08 — calculé C⁵H⁸O⁴ : C 0/0, 45,45 ; H, 6.06.

Le rendement en acide diméthylmalonique atteint 72 0/0.

Le mécanisme de l'oxydation est le suivant :

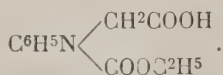


La constitution de l'acide non saturé se trouve donc démontrée.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 18. — Action du chlorocarbonate d'éthyle sur les glycines aromatiques; par MM. A. et L. LUMIÈRE et H. BARBIER.

La phénylglycine $C^6H^5NHCH^2COOH$ ayant conservé son azote à l'état basique est susceptible d'entrer en réaction avec le chlorocarbonate d'éthyle et de fournir l'uréthane correspondante :



Cette réaction peut être facilement réalisée en présence d'eau et d'un corps destiné à fixer l'acide chlorhydrique formé, carbonate ou acétate de soude, et c'est à la description de la nouvelle combinaison obtenue et de quelques dérivés qu'est destinée la présente communication.



On dissout 5 gr. (1 mol.) de phénylglycine dans 5^{cc},3 de carbonate de soude en solution à 10 0/0 dans l'eau. On ajoute 10^{gr},8 (1 mol.) de chlorocarbonate d'éthyle, on chauffe légèrement au bain-marie, puis on agite quelques instants. La réaction qui provoque une certaine élévation de température est rapidement terminée. Après refroidissement, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour dissoudre la glycine qui a pu échapper à la combinaison, puis on sépare, par décantation, le liquide sirupeux qui s'est déposé au fond du ballon. On lave ce sirop une ou deux fois avec un peu d'eau, puis on le dissout en présence de phénolphtaléine dans de la soude caustique diluée jusqu'à exacte neutralisation. Cette solution est évaporée à siccité et le résidu est purifié par recristallisation dans l'alcool. En décomposant ensuite ce sel de sodium par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité liquide dont la solution dans l'éther séchée sur chlorure de calcium, puis distillée fournit l'acide phényluréthanacétique pur.

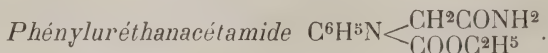
Ce corps se présente sous forme d'un liquide incolore, très visqueux que nous n'avons pu amener à cristallisation dans des mélanges réfrigérants. Il est un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il ne bout pas sans décomposition.

Dosage d'azote dans le sel de sodium. — Subst., 0^{gr},3678; V=18^{cc},6; T=19°; H=748 mm. — soit en centièmes, trouvé : N, 5.82 — calculé pour C¹¹H¹²O⁴NNa : N, 5.71.

Le sel de Na, très soluble dans l'eau, cristallise très bien dans l'alcool chaud. Il fond à 231°.

Le sel d'argent est un peu soluble dans l'eau chaude qui l'abandonne par refroidissement sous forme d'une poudre blanche cristalline.

Dosage d'argent. — Subst., 0^{gr},3642 ont donné 0^{gr},1190 Ag métal. — soit en centièmes, trouvé : Ag, 32.67 — calculé pour C¹¹H¹²O⁴NAg : Ag, 32.73.



Ce corps est obtenu en traitant 15 gr. de phénylglycinamide par 11 gr. de chlorocarbonate d'éthyle en présence d'une solution aqueuse concentrée de 1 mol. d'acétate de soude. La masse agitée s'échauffe peu à peu et en quelques instants la réaction est terminée. Le produit huileux qui s'est formé ne tarde pas à se solidifier entièrement. Après refroidissement complet, on le sépare par filtration et on le purifie par recristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi une poudre cristalline blanche fusible à 124°, un peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool.

Analyse : (I) Subst., 0^{gr},1706; V=19 cc.; T=19°; H=754 mm. — (II) Subst., 0^{gr},2384; CO², 0^{gr},5212; H²O, 0^{gr},1358 — soit en centièmes, trouvé : C, 59.62; H, 6.33; N, 12.92 — calculé pour C¹¹H¹⁴O³N² : C, 59.46; H, 5.30; N, 12.61.

Par ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu, la phényluréthanacétamide fournit l'acide correspondant par saponification du groupement amide. Il se sépare de la solution l'acide phényluréthanacétique tel qu'il a été décrit plus haut.

Par ébullition prolongée avec une solution étendue de soude caustique, la phényluréthanacétamide dégage de l'ammoniaque et une partie du produit se transforme en phénylglycine, tandis qu'une autre partie subit une condensation interne et se trans-

forme en phénylhydantoïne $\text{C}^6\text{H}^5\text{N} \begin{cases} \text{CH}^2-\text{CO} \\ \text{CO}-\text{NH} \end{cases}$ que l'on peut pré-

cipiter de la solution alcaline par l'acide chlorhydrique en excès. Après recristallisation dans l'alcool cette substance possède le point de fusion de 191° et paraît bien identique à celle qui a été décrite par Schwebel (*D. ch. G.*, t. 10, p. 2049).

Analyse : (I) Subst., 0^{gr},2500; CO², 0^{gr},5636; H²O, 0^{gr},1016 — (II) Subst., 0^{gr},1920; V = 27 cc.; T = 20°; H = 750 mm. — soit en centièmes, trouvé : C, 61.48; H, 4.51; N, 16.17 — calculé pour C⁹H⁸O²N² : C, 61.36; H, 4.54; N, 15.91

Éther phényluréthanacétique C⁶H⁵N < $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$.

18^{gr},9 éther éthylique de la phénylglycine, 14 gr. acétate de soude crist., 11 gr. chlorocarbonate d'éthyle et 80 cc. d'eau sont légèrement chauffés au bain-marie, puis agités pendant quelques instants, jusqu'à ce que l'odeur irritante du chlorocarbonate d'éthyle ait disparu. On lave ensuite la couche huileuse qui s'est séparée avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis, avec une solution de carbonate de soude, on extrait ce liquide à l'éther que l'on sèche sur chlorure de calcium. Après distillation de l'éther, le résidu constitue le phényluréthanacétate d'éthyle.

Ce corps est liquide, visqueux, insoluble dans l'eau, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. Il est doué d'une légère odeur agréable et bout au-dessus de 300° en se décomposant un peu. Sous la pression réduite de 14 mm., son point d'ébullition est de 187-188°.

Ce même éther peut être obtenu par l'ébullition prolongée de l'acide phényluréthanacétique avec de l'alcool éthylique additionné de 5 0/0 d'acide sulfurique conc.

Analyse : Subst., 0^{gr},2654 ont donné 0^{gr},6016 CO² et 0^{gr},1600 H²O — soit en centièmes, trouvé : C, 61.82; H, 6.69 — calculé pour C¹³H¹⁷O⁴N : C, 62.15; H, 6.77.

Les dosages d'azote nous ont donné pour le produit distillé des chiffres trop élevés pour cette formule. Cela provient sans doute de la décomposition partielle provoquée par la distillation. Malgré cette divergence, l'ensemble des propriétés de cet éther nous permet de conclure qu'il a bien la constitution que son mode de formation permet de lui attribuer.

Cette action du chlorocarbonate d'éthyle sur les glycines aromatiques nous paraît être générale et nous l'avons appliquée à quelques glycinamides selon le procédé général déjà décrit. Nous avons ainsi obtenu entre autres :

La *p*.-toluyluréthanacétamide C⁶H⁴ < $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{N} < \begin{matrix} \text{CH}^2\text{CONH}^2 \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{matrix} \end{matrix}$ se pré-

sente sous forme de fins cristaux blancs, fusibles à 153°, un peu solubles dans l'alcool et l'éther.

Analyse : Subst., 0^{gr},2160; V = 22^{cc},3; T = 20°; H = 758 mm.
— soit en centièmes, trouvé : N, 12.00 — calculé pour C¹²H¹⁶O³N² :
N, 11.86.

La *p*.-*phénétiduréthanacétamide* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \nearrow \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \searrow \text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{CH}^2\text{CONH}^2 \\ \searrow \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{matrix} \end{matrix}$ est

constituée par de fines aiguilles blanches, fusibles à 140°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool.

Analyse : Subst., 0^{gr},2960; CO², 0^{gr},6350; H²O, 0^{gr},1796 —
soit en centièmes, trouvé : C, 58.50; H, 6.74 — calculé pour
C¹³H¹⁸O⁴N² : C, 58.64; H, 6.76.

L'*antipyriluréthanacétamide* $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{ON}^2\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{CH}^2\text{CONH}^2 \\ \searrow \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$ forme
des aiguilles blanches, solubles dans l'eau, très solubles dans
l'alcool, fusibles à 181°.

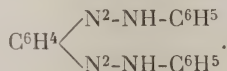
Analyse : Subst., 0^{gr},2434; V = 36^{cc},5; T = 20°; H, 748 mm. —
soit en centièmes, trouvé : N, 17.20 — calculé pour C¹⁶H²⁰O⁴N⁴ :
N, 16.87.

N° 19. — Diazoïque des diamines (phénylènediamines- benzidine); par M. Léo VIGNON.

Les diazoïques des phénylènediamines m. et p. sont connus depuis longtemps. Quelques-uns de leurs dérivés de copulation sont préparés industriellement, mais les composés diazoaminés qui peuvent prendre naissance par copulation avec d'autres amines n'ont pas été étudiés.

Voici les expériences que j'ai faites sur cette question :

Phénylènediamines. — Je n'ai pas réussi à faire réagir les diazoïques des phénylènediamines m. et p. sur l'aniline, en vue de l'obtention du diazoaminé



(Griess avait préparé un aminoazoïque en copulant le sel double de Pt du chlorure de tétrazobenzène m. et p. avec le chlorhydrate d'aniline).

Pour utiliser la propriété migratrice du groupement diazoïque (-N=N-), qui peut se transporter d'un noyau aromatique à un autre, suivant les faits signalés par Griess, Schraube et Schmidt,

j'ai tenté de faire agir le chlorure de diazobenzène sur les trois phénylènediamines, en employant les proportions suivantes :

	Théorie.	Quantité employée.
Aniline.....	5,16 ^{gr}	5,16 ^{gr}
Nitrite Na, 85 0/0.....	4,50	5,00
HCl, 22° B.....	9,8	12,5
Eau.....	50,00	50,00

le chlorure de diazobenzène, formé à 0°, était versé dans une solution alcoolique de la phénylènediamine en présence de carbonate de potassium, soit :

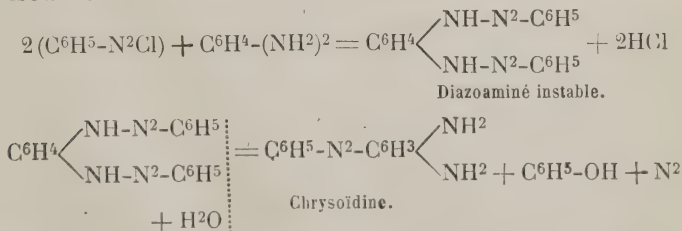
	Théorie.	Quantité employée.
Carbonate de potassium.....	4 ^{gr}	8 ^{gr}
o.-m.-p.-Phénylène diamine.....	3	3
Alcool.....	200	200

Les résultats sont différents suivant la diamine mise en œuvre.

O.-phénylènediamine. — Une solution de chlorure de diazobenzène à 0°, versée dans la solution alcoolique d'o.-phénylènediamine, amène la formation d'un corps solide goudronneux qui se dépose en se décomposant immédiatement. La substitution de l'acétate de sodium au carbonate de potassium améliore le résultat :

On obtient sous forme de goudron, très peu stable, ne pouvant être purifié, ni analysé, un corps solide, dégageant beaucoup d'azote avec les acides qui est vraisemblablement $C^6H^4 \begin{matrix} (1)NH-N^2-C^6H^5 \\ (2)NH-N^2-C^6H^5 \end{matrix}$.

M.-phénylènediamine. — La réaction est plus nette. En présence d'acétate de sodium, on obtient un beau précipité rouge qui goudronne peu à peu, en se transformant en magma rouge brun. Par lavage à l'alcool et cristallisation dans l'eau on obtient finalement des cristaux jaune rouge fondant à 115-116°, constitués par de la chrysoïdine : le diazoaminé n'a été qu'un terme de passage, non isolable.



P.-phénylènediamine. — Je n'ai pas pu obtenir la copulation

du diazobenzène et de la paraphénylènediamine : malgré toutes les variantes introduites dans les conditions employées, le diazobenzène se décompose avec violence sans réagir.

Les résultats négatifs ou peu satisfaisants, que j'ai obtenus dans les réactions précédentes, doivent être attribués au défaut de stabilité des dérivés diazoïques des phénylènediamines (m.) et (p.), en sait d'autre part que la phénylènediamine (O.) n'est pas diazotable et qu'elle se transforme par l'action de l'acide nitreux en dérivé azimidé de la forme $C^6H_4 < \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \geq N$.

La diazotation des phénylènediamines, n'est pas assimilable à celles des monamines telles que l'aniline. Cette diazotation en effet, est nulle, avec la modification ortho ; elle aboutit avec les modifications méta et para, à des composés très instables, réagissant avec difficulté, et paraissant réfractaires à certaines copulations qui se réalisent facilement avec les diazoïques des monamines.

En cherchant les causes des différences que présentent au point de vue de la diazotation, les monamines et les phénylènediamines, j'ai pensé qu'elle pouvait être attribuée à ce fait que deux chaînes $-NH^2$, liées au même noyau benzénique, étaient par ce fait même difficilement diazotables, et que, lorsque les deux chaînes étaient voisines comme dans la modification ortho, la diazotation devenait impossible.

Pour vérifier cette explication, j'ai étudié la diazotation de la benzidine et les propriétés des dérivés diazoïques obtenus.

Diazotation de la benzidine. — La benzidine $\begin{matrix} (1)C^6H_4-NH^2(4) \\ | \\ (1)C^6H_4-NH^2(4) \end{matrix}$ se

diazote au contraire avec la plus grande facilité : le diazoïque obtenu par transformation des deux groupes NH^2 en groupements $(-N^2-)$, est très stable, et se copule avec les amines et les phénols avec facilité. On sait qu'un grand nombre de matières colorantes dites substantives sont obtenues par ces copulations.

J'ai pu obtenir par copulation avec l'aniline une série de composés nouveaux qui seront ultérieurement décrits.

Pour l'instant je me borne à poser cette règle relative à la diazotation des diamines aromatiques.

La diazotation des deux groupes NH^2 des diamines s'accomplit comme celles des monamines quand les groupes NH^2 sont liés à des noyaux benzéniques distincts. Quand les deux groupes sont liés au même noyau la diazotation ne s'effectue pas (dérivés o.) ou elle donne des dérivés diazoïques très instables (dérivés m. et p.)

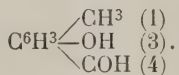
ne se prêtant pas à certaines copulations, et en particulier à la formation de dérivés diazoaminés.

N° 20. — Sur les deux aldéhydes homosalicycliques du méta-crésol; par MM. Ph. CHUIT et Fr. BOLSING.

À propos d'un travail récent sur les homocoumarines, nous avons montré comment, par suite de la formation de deux coumarines à partir de l'aldéhyde m.-homosalicyclique, nous étions arrivés à la conclusion que cette aldéhyde ne devait pas être un corps unique comme on l'admettait jusqu'ici, mais bien un mélange de deux isomères.

Tiemann et Schotten¹ qui ont appliqué la méthode de Tiemann et Reimer au métacrésol, ont décrit l'aldéhyde méta-homosalicyclique qu'ils ont obtenue, comme une huile incolore distillant à 222-223° et devenant solide dans un mélange réfrigérant; les cristaux pressés entre du papier à filtrer fondaient à 54°. Ces savants sont surpris de ce qu'une huile distillant à cette température ne cristallise pas complètement, même au bout de plusieurs mois, et d'après cela la possibilité ne serait pas absolument exclue, suivant eux, qu'à côté du corps fondant à 54°, il se trouvât en petite quantité, une deuxième aldéhyde homosalicyclique dérivant également du métacrésol, mais que cependant la formation d'un unique acide homosalicyclique par fusion de l'huile avec la potasse, parlait provisoirement contre cette supposition.

L'acide, auquel il est ici fait allusion, est l'acide m.-crésotinique fondant à 177°, acide méthylphénol (3) méthylolique (4) et Tiemann et Schotten attribuaient donc à leur aldéhyde m.-homosalicyclique la constitution suivante :



Depuis cette époque, il ne semble pas qu'il ait été fait d'autre travail sur ce sujet et les auteurs qui ont employé pour leurs travaux cette aldéhyde, ont fait sans doute usage du produit liquide décrit par Tiemann et Schotten, ce qui a pu être une cause d'erreurs, et cela d'autant plus que c'est justement l'aldéhyde dont la constitution ne répond pas à celle admise, qui se trouve en plus forte proportion dans le mélange.

(1) *D. ch. G.*, t. 11, p. 773.

Séparation des deux isomères.

Nous avons fait de nombreux essais pour arriver à séparer les deux aldéhydes supposées exister dans le mélange liquide obtenu par la méthode de Tiemann et Schotten, après séparation de l'aldéhyde para, par le procédé ordinaire, c'est-à-dire par le traitement aux vapeurs d'eau, qui laisse cette dernière comme partie non volatile.

En préparant l'oxime du mélange aldéhydique, et en cherchant par des cristallisations fractionnées dans le benzène ou le sulfure de carbone à séparer deux portions présentant des points de fusion distincts, nous avons pu, par la décomposition de ces portions, obtenir deux mélanges plus riches en l'une ou l'autre des aldéhydes; en soumettant ensuite les solutions alcooliques de ces mélanges à un fort refroidissement, il nous a été alors possible d'isoler des cristaux fondant vers 59° de l'une des solutions et des cristaux fondant vers 31-32° de l'autre.

Toutefois, cette séparation, tout en étant longue et compliquée, ne permet de séparer que de petites proportions des isomères. Les combinaisons bisulfitiques ne permettent pas de séparation, car toutes deux sont solides et sont décomposées par l'eau bouillante.

En cherchant si peut-être, malgré leur constitution chimique très semblable, il existait cependant une petite différence d'affinité chimique entre elles, nous avons pu constater que l'aldéhyde fondant à 59° présentait un caractère acide un peu plus prononcé que son isomère et nous avons utilisé cette propriété de deux façons qui se complètent en quelque sorte. En effet, si l'on distille dans les vapeurs d'eau, le mélange d'aldéhydes avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, suffisante pour neutraliser le cas échéant toute l'aldéhyde, on remarque que l'huile qui passe ainsi à la distillation est surtout constituée par l'isomère fondant vers 32°, tandis que celle qu'on obtient après acidulation de la solution carbonatée et en continuant à distiller, cristallise partiellement assez facilement et ces cristaux sont de l'aldéhyde fondant à 59° assez pure.

D'autre part, nous avons également fait la remarque que si l'on agite le mélange huileux des aldéhydes dans de l'eau froide, en ajoutant peu à peu une solution de soude caustique la combinaison se fait d'abord de préférence avec l'aldéhyde p^t f. 59° et qu'il

arrive donc un moment où il n'y a plus que de l'aldéhyde p^t f. 32° en liberté; celle-ci se trouvant alors pure cristallise immédiatement sous forme de cristaux granuleux, jaunâtres. En appliquant ce procédé au mélange riche en isomère p^t f. 32° obtenu plus haut, on peut réaliser d'assez bons résultats.

Nous avons enfin trouvé une autre méthode de séparation qui repose sur la différence de solubilité des sels des deux isomères.

Si l'on ajoute, par exemple, à une solution sodique étendue chaude du mélange aldéhydique, peu à peu, une solution de chlorure de calcium étendue et également chaude, le sel de calcium de l'aldéhyde p^t de f. 32°, se sépare en cristaux jaunes, brillants, qui sont filtrés, puis décomposés par un acide dans un courant de vapeurs d'eau; l'aldéhyde obtenue ainsi est si pure qu'elle se prend déjà dans le tube du réfrigérant, en cristaux blancs, durs et cassants. Les eaux-mères de la cristallisation de ce sel décomposées dans les mêmes conditions, fournissent l'autre aldéhyde; toutefois, il reste toujours, tout au moins dans nos essais, pour lesquels nous avons employé du m.-crésol puriss. de la maison v. Heyden, une partie huileuse qui cristallise entièrement dans un mélange réfrigérant, mais pour redevenir liquide à la température ordinaire; cette partie est probablement un mélange des deux aldéhydes avec l'aldéhyde ortho-homosalicylique, provenant de la présence d'un peu d'o.-crésol dans le m.-crésol employé comme point de départ.

En opérant avec le chlorure de baryum, au lieu de celui de calcium, on pourrait aussi très probablement obtenir des résultats satisfaisants pour la séparation des deux isomères, mais, dans ce cas, c'est l'aldéhyde fondant à 59°, dont le sel est très peu soluble à chaud qui se précipite tandis que celui de l'autre aldéhyde étant assez soluble dans les mêmes conditions reste dans les eaux-mères; il cristallise par refroidissement de la solution en très jolies aiguilles enchevêtrées jaunes.

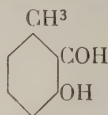
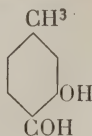
Les deux aldéhydes sont cristallisées dans l'alcool qu'on refroidit suffisamment après la dissolution, de façon à diminuer la solubilité pour amener une plus forte cristallisation.

Les points de fusion exacts des deux aldéhydes (fondues et de nouveau solidifiées dans le tube à point de fusion) sont alors 59-59°,8 et 31,4-31°,9.

Si l'on fait un mélange de cristaux des deux corps, le tout devient liquide à la température ordinaire.

Constitution des deux aldéhydes.

Les deux constitutions possibles pour ces aldéhydes sont :



et la première de ces constitutions qui est celle adoptée par Tiemann et Schotten, pour leur aldéhyde m.-homosalicylique, peut évidemment s'appliquer aussi bien à l'une qu'à l'autre des aldéhydes isolées.

Aldéhyde fondant à 59-59°,8. — L'oxydation du groupe aldéhydique de ce corps, par la potasse caustique vers 220°, a facilement donné un acide fondant vers 176° (non corr.), c'est le même acide qui avait déjà été obtenu par Tiemann et Schotten, c'est-à-dire l'acide m.-crésotinique ou α -méta-homosalicylique : $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3.\text{OH}.\text{COH}$.^{(1) (3) (4)} Le point de fusion de cet acide n'est pas très net, mais nous avons pu nous assurer qu'un acide m.-crésotinique de la maison v. Heyden fondait après plusieurs recristallisations dans l'eau, sensiblement dans les mêmes conditions que le nôtre ; de plus, en préparant les dérivés acétylés de ces acides en les chauffant avec de l'anhydride acétique (parties égales d'acide et d'anhydride à l'ébullition pendant 1 h.), nous avons trouvé le même point de fusion : 125-126°.

Le dérivé acétylé cristallise dans l'eau en aiguilles blanches.

Analyse.

Substance.....		gr
CO ²		0,1119
H ² O		0,2540
		0,0516
	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ⁴ O ² (C ² H ³ O ²).
C 0/0.....	61.90	61.86
H 0/0.....	5.12	5.16

Toutefois, ceci ne donne pas une preuve absolue de la constitution, car, grâce à l'action de la potasse, il pourrait se produire assez facilement des migrations d'atomes, ce qui semblerait d'ailleurs être le cas possible ici, si vraiment Tiemann et Schotten n'ont obtenu qu'un seul acide, à partir du mélange qui devait cependant certainement contenir les deux aldéhydes, et nous avons donc choisi une autre voie, qui ne laisse aucun doute.

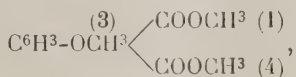
En méthylant l'aldéhyde et en fondant le dérivé méthylé obtenu avec la potasse, on n'obtient pas, comme on pourrait s'y attendre,

l'acide méthylmétahomosalicyclique : $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3.\text{OCH}^{(1)}.\text{COOH}^{(3)}$ de Schall (1) fondant à 103-104°, car il y a déméthylation et on retombe donc sur l'acide m.-crésotinique; par contre cette aldéhyde méthylée oxydée par le permanganate de potasse fournit l'acide méthoxytéréphthalique : $\text{C}^6\text{H}^3.\text{COOH}^{(1)}.\text{OCH}^{(3)}.\text{COOH}^{(4)}$, aussi déjà préparé par Schall (2), par oxydation de l'acide méthylmétahomosalicyclique.

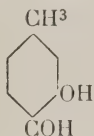
Cet auteur indique le point de fusion 277-279° pour cet acide, mais nous n'avons pas constaté un point de fusion bien net pour l'acide obtenu, soit 270-280° suivant que l'on chauffe le bain plus ou moins rapidement.

En méthylant l'acide m.-crésotinique (de Heyden) on a obtenu l'acide méthylmétahomosalicyclique f. à 103-104°, qui, oxydé par le permanganate, devait donc nous donner l'acide méthoxytéréphthalique de Schall, pouvant servir de point de comparaison, et, en effet, nous avons trouvé que celui-ci présentait les mêmes phénomènes d'irrégularité dans les températures de fusion.

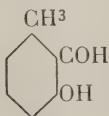
Enfin l'éther diméthylque de ce dernier acide :



fond à 71°,5 et celui préparé au moyen de notre acide méthoxytéréphthalique fond à la même température, ce qui prouve bien que les deux acides sont identiques, et par suite que la constitution de l'aldéhyde f. à 59° est bien celle-ci :



Aldéhyde fondant à 31°,4-31°,9. — La constitution d'une des aldéhydes étant bien établie, celle de l'autre devait être forcément :



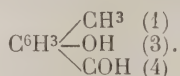
(1) *D. ch. G.*, t. 12, p. 825.

(2) *Ibid.*, p. 828.

et en effet par fusion modérée (200°) de cette aldéhyde avec la potasse caustique, on obtient bien un acide fondant à 168-169° et donnant une coloration violette avec le chlorure ferrique, ce qui correspond donc à l'acide $C^6H^3.CH^3.OH.CO^H^{(2)}OOH$, soit β -méta-homosalicylique (1) ou (3)-oxy-o-toluylique fondant à 168°; le rendement est toutefois très mauvais (0,15 gr. d'acide sur 1 gr. d'aldéhyde, tandis que l'autre aldéhyde avait donné 0,7 gr. d'acide), par suite de la facile destruction de cet acide par la potasse fondante, ce qui explique très probablement pourquoi Tiemann et Schotten n'ont constaté qu'un seul acide en fondant l'aldéhyde huileuse avec la potasse.

Par oxydation de l'aldéhyde méthylée au moyen du permanganate de potasse on obtient l'acide β -métahomométhylsalicylique ou (3)-méthoxy-o-toluylique f. à 139°, mais il ne nous a pas été possible de pousser plus loin l'oxydation sans détruire la molécule.

Méthylphénol-(3)-méthylal-(4)-(Aldéhyde- α -méta-homosalicylique)



Cette aldéhyde cristallise en aiguilles blanches aplaties de l'alcool, dissolvant dans lequel elle est relativement peu soluble à basse température; elle est passablement soluble dans l'eau chaude et cristallise par refroidissement lent, en aiguilles blanches de plusieurs centimètres de longueur; facilement soluble dans les dissolvants usuels. Les vapeurs d'eau l'entraînent aisément.

Point de fusion : 59-59°,8; point d'ébullition : 219-221° (surtout à 220°,8) à 726 mm.

Analyse.

Substance.....		gr
CO ²		0,2994
H ² O.....		0,7723
		0,1600
	Trouvé.	Calculé pour
		C ⁸ H ⁸ O ² .
C 0/0.....	70.35	70.59
H 0/0.....	5.94	5.88

L'odeur de cette aldéhyde est très agréable, fraîche, rappelant celle de l'aldéhyde salicylique très pure.

Coloration violette avec le chlorure de fer, jaune avec les alca-

(1) JACOBSEN, *D. ch. G.*, t. 16, p. 1903.

lis ; la combinaison bisulfite est cristallisée et se décompose par l'eau chaude ; les solutions alcalines dans lesquelles on dirige un courant de CO_2 jusqu'à saturation, laissent déposer l'aldéhyde en aiguilles.

Elle donne par fusion avec KOH l'acide α -méta-homosalicyclique.

SELS. — Les sels de cette aldéhyde ne sont pas très stables : chauffés avec de l'eau à l'ébullition, ils donnent l'odeur de l'aldéhyde, de même lorsqu'on les chauffe dans l'étuve vers 100° : ils perdent dans ce cas peu à peu de leur poids, en quantité bien supérieure à celle qui correspond à l'eau de cristallisation.

Les sels de potassium et de sodium sont très solubles dans l'eau, mais beaucoup moins en présence d'un excès d'alcali ou de chlorure de sodium.

Les sels qui ont été préparés sont beaucoup moins colorés que ceux correspondants de l'autre aldéhyde ; celui de Ba est cependant d'un beau jaune.

Sel de Na. — La dissolution de l'aldéhyde dans la soude caustique étendue nécessaire (on peut se rendre compte avec la phénolphtaléine) est précipitée à chaud par le sel marin pur ; on peut aussi neutraliser avec la soude caustique une solution de l'aldéhyde dans l'alcool : beaux feuilletés jaune clair.

Substance	0,5384	
Na_2SO_4	0,2147	
	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^2\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$.
Na 0/0	12.92	13.07

Sel de K. — On le précipite de sa solution aqueuse par le chlorure de sodium ; le chlorure de potassium ne peut remplacer celui de sodium pour ce but. On peut aussi le préparer en solution alcoolique et comme il est très soluble dans l'alcool, ajouter de l'éther pour faciliter la cristallisation ; jolies paillettes brillantes jaune clair.

Sel de Ca. — On ajoute du chlorure de calcium à une solution bouillante étendue du sel de Na : cristallise par refroidissement en minces aiguilles jaune clair.

Substance	0,5072	
CaSO_4	0,2120	
	Trouvé.	Calculé pour $(\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^2)^2\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$.
Ca 0/0	12.29	12.20

Sel de Ba. — Se prépare d'une façon analogue au précédent : il se précipite immédiatement en petits cristaux jaunes, lourds.

I	Substance	0 ^{gr} ,2808	
	BaSO ⁴	0,1519	
II	Substance	0,5028	
	BaSO ⁴	0,2714	
		Trouvé.	Calculé pour (C ⁸ H ⁷ O ²) ² Ba + H ² O.
	Ba 0/0.....	31.84	32.23
	Ba 0/0.....	31.77	»

Oxime. — Préparée en solution aqueuse alcaline ; facilement soluble dans l'alcool et le benzène froids, presque insoluble dans l'éther de pétrole ; on la recristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, ou dans l'alcool à 50 0/0 ; dans ce dernier cas on obtient des paillettes blanches f. à 108,5-109°.

Dosage d'N.

Substance	0 ^{gr} ,3075	
N.....	25 ^{cc} ,1	
p.....	728 ^{mm}	
t.....	10°	
	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ⁹ O ² N.
N 0/0.....	9.43	9.27

Phénylhydrazone. — La solution alcoolique de l'aldéhyde et de la phénylhydrazine donne déjà à froid la phénylhydrazone ; on la recristallise deux fois dans l'alcool, en présence d'un peu de noir animal : paillettes blanches nacrées f. à 160-160°,5.

Dosage d'N.

Substance	0 ^{gr} ,3014	
N.....	32 ^{cc}	
p.....	724 ^{mm}	
t.....	10°	
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ¹¹ ON ² .
N 0/0.....	12.25	12.39

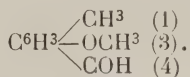
Semicarbazone. — La réaction se fait déjà sans alcali ; on recristallise la semicarbazone deux fois dans beaucoup d'alcool, car elle est très peu soluble dans ce dissolvant même bouillant : jolies petites paillettes blanches devenant rosées à la lumière ; point de

fusion : 254° ; le produit redevient aussitôt solide pour fondre de nouveau à 272°.

Dosage d'N.

Substance	0 ^{gr} ,2022	
N.....	38 ^{cc} ,1	
p.....	722 ^{mm}	
t.....	10°	
	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ² N ³ .
N 0/0	21.60	21.76

Ether méthylique



La méthylation de l'aldéhyde par le diméthylsulfate étant incomplète, on emploie de préférence l'iodure de méthyle, puis entraîne l'aldéhyde méthylée par les vapeurs d'eau, en présence d'une solution alcaline.

Elle est facilement soluble dans l'alcool et le benzène, un peu soluble dans l'eau chaude ; passe facilement avec les vapeurs d'eau.

Pas de coloration avec le perchlorure de fer.

Jolies aiguilles blanches f. à 42-43° ; point d'ébullition : 263-264° à 720 m/m. Odeur très faible à froid, à chaud rappelle l'aldéhyde non méthylée.

Analyse.

Substance.....	0 ^{gr} ,2473	
CO ²	0,6517	
H ² O.....	0,1505	
	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ² .
C 0/0.....	71.87	72.00
H 0/0.....	6.76	6.67

La combinaison bisulfitique cristallise, mais se dissout très facilement dans l'eau.

Par fusion de cette aldéhyde avec la potasse caustique, vers 220°, on obtient de l'acide α -métahomosalicylique ; en même temps qu'il y a oxydation, il se produit donc aussi une déméthylation.

En chauffant 2^{gr},2 d'aldéhyde, 6^{gr},2 de permanganate de potasse

et 250 gr. d'eau à l'ébullition, l'oxydation est rapide et fournit 1^{gr},9 d'acide méthoxy-téréphthalique fondant comme il a déjà été dit entre 270 et 280° suivant la manière d'opérer.

Analyse (produit recristallisé 2 fois dans l'eau).

Substance	0 ^{gr} ,1610	
CO ²	0,3260	
H ² O	0,0614	
	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ⁸ O ⁵ .
C 0/0	55.22	55.10
H 0/0	4.24	4.08

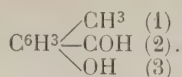
L'éther diméthylque de cet acide a été préparé par éthérification par l'alcool méthylique et l'acide sulfurique; le produit a été ensuite lavé à la solution de carbonate de sodium, puis recristallisé dans l'alcool dilué; cet éther, dont il a été déjà parlé à propos de la constitution des aldéhydes, fond à 71°5, tandis que Bayer et Tutein¹ indiquent le point de fusion de 65°, pour le même corps préparé en méthylant l'éther diméthylque de l'acide oxytéréphthalique; par l'iode de méthyle et la soude caustique. L'insolubilité dans le carbonate de sodium et la titration par volumétrie, prouvent cependant bien que notre éther était pur et exempt de produit monométhylé et le point de fusion de Bayer et Tutein doit donc être considéré comme trop bas.

Oxime. — L'oxime de l'aldéhyde méthylée est préparée en solution alcoolique très étendue d'eau, et en chauffant un quart d'heure au bain-marie; le produit est recristallisé dans l'alcool dilué: jolies aiguilles blanches f. à 122°8-123°5.

Dosage d'N.

Substance	0 ^{gr} ,3041	
N	23 ^{cc} ,2	
p	719 ^{mm}	
t	11°	
	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹¹ O ² N.
N	8,57	8,48

Comme autres dérivés de l'aldéhyde f. à 59° et de son isomère, figurent aussi les homocoumarines, acétocoumarines etc. décrites dans une précédente publication.

Méthylphénol-(3)-méthylal-(2) (Aldéhyde β -méta-homosalicyclique)

Elle cristallise assez bien de l'alcool, les cristaux sont d'un blanc très légèrement jaunâtre et fondent à 31°,5; si elle cristallise très lentement de l'eau, elle forme de longues aiguilles blanches pareilles à celles de l'aldéhyde α -méta-homosalicyclique, mais une pareille cristallisation est ici beaucoup moins facile; ces aiguilles fondent à 31°,4-31°,9. Pt d'ébullition : 228-229°,3 (surtout à 228°,6) à 728 mm.

Analyse.

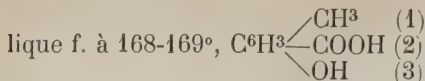
Substance.....		0,2520 ^{gr}
CO ²		0,6538
H ² O.....		0,4356
	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ⁸ O ² .
C 0/0.....	70.75	70.59
H 0/0.....	5.95	5.88

Elle est facilement soluble dans le benzène, peu dans l'éther de pétrole; facilement volatile avec les vapeurs d'eau. Donne avec le bisulfite une combinaison solide que l'eau chaude décompose facilement. Coloration violette avec le chlorure ferrique et jaune avec les alcalis. Les solutions alcalines sont décomposées par un courant de CO² avec précipitation d'aldéhyde cristallisée. Colore fortement la peau en jaune. Odeur analogue à celle de l'aldéhyde salicylique, mais moins agréable que celle de l'aldéhyde α m-homosalicyclique et rappelant un peu à l'état très dilué l'odeur de l'iodoforme.

Cette aldéhyde se forme en quantité un peu plus grande que son isomère dans la préparation de Tiemann et Schotten, mais il est fort possible que les proportions réciproques des deux aldéhydes, varient suivant les conditions dans lesquelles on opère en particulier suivant la température de la réaction; nous avons chauffé dans nos essais le mélange de m-crésol (260 gr.) de lessive de soude à 36° B. (1390 gr.) et de potasse caustique (75 gr.) à 70-80° en ajoutant le chloroforme (330 gr.) peu à peu. On obtenait dans ces conditions 64 gr. du mélange liquide des deux aldéhydes et 20 gr. d'aldéhyde para.

Par fusion modérée avec la potasse caustique cette aldéhyde

fournit avec un mauvais rendement, l'acide β -méta-homosalic-



Analyse.

Substance.....		gr
CO ²		0,1428
H ² O.....		0,3317
		0,0695
	Trouvé.	Calculé pour
		C ⁸ H ⁸ O ³ .
C 0/0.....	63.35	63.16
H 0/0.....	5.41	5.26

Sels. — Mêmes remarques générales que pour les sels de l'aldéhyde précédente f. à 59°; ils sont plus fortement colorés en jaune que ces derniers. Comme pour ceux-ci le dosage direct de l'eau de cristallisation n'a pu être effectué, à cause du peu de stabilité de ces corps.

Sel de Na. — Préparé en solution aqueuse : très peu soluble en présence d'un excès de soude caustique ou de chlorure de sodium : paillettes jaunes très solubles dans l'alcool. Le sels'oxyde facilement surtout à l'état humide et forme des taches noires.

Substance.....		gr
Na ² SO ⁴		0,5010
		0,2043
	Trouvé.	Calculé pour
		C ⁸ H ⁷ O ³ Na + H ² O.
Na 0/0.....	13.22	13.07

Sel de K. — La dissolution de l'aldéhyde dans l'eau et la quantité de potasse caustique nécessaire n'est que très peu précipitée par le chlorure de potassium, tandis que le chlorure de sodium provoque immédiatement la cristallisation du sel; préparé en solution alcoolique concentrée, le sel cristallise en jolies petites paillettes jaunes. Ce sel s'oxyde rapidement à l'air et devient noir.

Sel de Ca. — On l'obtient en précipitant à l'ébullition une solution du sel de soude par le chlorure de calcium : aiguilles jaune clair très minces. Ne perd de l'eau, ni dans le vide sur H²SO⁴, ni chauffé à 55° à l'étuve, mais à 100°, la perte est beaucoup plus forte que celle qui pourrait correspondre à de l'eau de cristallisation.

Substance.....		gr
CaSO ⁴		0,6025
		0,2459
	Trouvé.	Calculé pour
		(C ⁸ H ⁷ O ³) ² Ca + H ² O.
Ca 0/0.....	12.00	12.19

Sel de Ba. — Cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse en belles aiguilles brillantes un peu aplaties, jaune foncé. Elles perdent dans le vide sur H^2SO^4 environ 12,5 0/0 d'eau, et à 100° une proportion trop forte pour correspondre à une formule.

Substance.....		0 ^{gr} ,5000
BaSO ⁴		0,2431
	Trouvé.	Calculé pour $(C^3H^7O^2)^2Ba + 4H^2O.$
Ba 0/0.....	28.60	28.60

Oxime. — On la recristallise dans l'eau bouillante : petits cristaux blancs facilement solubles dans l'alcool, fondant à 111-112°.

Dosage d'N.

Substance		0 ^{gr} ,2973
N		24 ^{cc} ,3
p.....		727 ^{mm} ,5
t.....		11°
	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^9O^2N.$
N 0/0	9.41	9.27

Phénylhydrazone. — On opère en solution alcoolique et recristallise le produit dans l'alcool : petites paillettes brillantes, d'un jaune très clair f. à $170^\circ, 2-171^\circ, 4.$

Dosage d'N.

Substance.....		0 ^{gr} ,3043
N		32 ^{cc} ,8
p.....		728 ^{mm}
t.....		11°
	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{14}ON^2.$
N 0/0.....	12.41	12.39

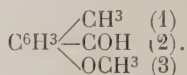
Semicarbazone. — En solution alcoolique le chlorhydrate de semicarbazide réagit directement sur l'aldéhyde; recristallisation de la semicarbazone dans l'alcool, dans lequel elle est assez peu soluble à chaud, mais cependant plus que la semicarbazone de l'aldéhyde f. à 59° ; par lente cristallisation : feuilletts transparents incolores présentant à la fusion le même caractère que l'autre semicarbazone, de redevenir solide après la fusion, pour fondre

de nouveau à une température plus élevée; 1^{er} et 2^e points de fusion : 214 et 244°.

Dosage d'N.

Substance	0,2286	
N	42 ^{cc} ,3	
p.....	729 ^{mm}	
t.....	9°	
	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹¹ O ² N ³ .
N 0/0.....	21.49	21.76

Ether méthylique.



On chauffe 10 gr. d'aldéhyde, 5 gr. de potasse caustique, 11 gr. d'iodure de méthyle et 20 gr. d'alcool méthylique, 2 heures en tube scellé à 120-140°, puis entraîne le produit à la vapeur d'eau et distille dans le vide : 9^{sr},7 passent à 244-250° (728 mm.) On les recristallise dans l'éther de pétrole, qui dissout assez facilement l'aldéhyde méthylée à chaud; jolies aiguilles blanches se colorant rapidement en jaune à la lumière; pt de fusion : 41°,5-42°, le produit redevenu solide fond à 40°,5-41°,5. Odeur rappelant l'aldéhyde non méthylée, mais moins forte.

Analyse.

Substance.....	0,3439	
CO ²	0,9065	
H ² O.....	0,2067	
	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹¹ O ² .
C 0/0.....	71.89	72.00
H 0/0.....	6.68	6.67

Pas de coloration avec le chlorure ferrique; la combinaison bisulfite cristallise mais est très soluble dans l'eau.

Le point de fusion des deux aldéhydes méthylées est donc presque le même; si on mélange des cristaux de ces deux substances, le tout devient liquide.

L'oxydation de cette aldéhyde méthylée par le permanganate de

potasse donne de l'acide (3) *méthoxy-o-toluylique*: $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{CH}^3 & (1) \\ \text{COOH} & (2) \\ \text{OCH}^3 & (3) \end{cases}$

sans qu'il y ait possibilité d'oxyder le groupe CH³, sans détruire la molécule. Cet acide n'est pas connu; 3^{sr},5 d'aldéhyde, 9^{sr},9 de

permanganate et 250 gr. d'eau à chaud ont fourni 1^{er},75 d'acide, qui recristallisé plusieurs fois dans l'eau dans laquelle il est assez soluble à chaud se présente sous forme d'aiguilles aplaties blanches fondant à 139°.

Analyse.

Substance		0 ^{gr} ,2244
CO ²		0,5360
H ² O		0,1246
	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ³ .
C 0/0	65.14	65.06
H 0/0	6.17	6.02

Cet acide (3) méthoxy-o-toluylique ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Son éther méthylque est liquide.

Oxime. — L'oxime de l'aldéhyde méthylée recristallisée dans l'eau bouillante, donne de longues aiguilles blanches facilement solubles dans l'alcool et fondant à 118°,5-119°,5.

Dosage d'N.

Substance		0 ^{gr} ,4128
N		32 ^{cc}
p		706 ^{mm}
t		10°
	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ³ N.
N 0/0	8.69	8.48

*Tableau indiquant les points de fusion des aldéhydes
et de quelques uns de leurs dérivés.*

Corps.	Méthylphénol-(3)- méthylal-(4).	Méthylphénol-(3)- méthylal-(2).
Aldéhydes	59°-59°,8	31°,4-31°,9
Oximes	108°,5-109°	111-112°
Phénylhydrazones	160°-160°,5	170°,2-171°,4
Semicarbazones	254-272°	214-244°
Aldéhydes méthylées	42-43°	40°,5-41°,5
— oximes	122°,8-123°,5	118°,5-119°,5
Acides méthoxytoluyliques corres- pondants	103-104°	139°
Coumarines	125°,8-126°,4	65-65°,8
Acides coumarine-carboniques	198°,8-199°,8	162°,5-163°
Ethers coumarine-carboniques	101°,5-102°,5	122°-122°,5
Acétocoumarines	156-157°	115°
— oximes	224°	214°

(Laboratoire de la maison Chuit, Naef et Cie, à Genève.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur la composition du colloïde hydrochloroferrique en fonction de la teneur en HCl du liquide intermicellaire; **G. MALFITANO** (*C. R.*, t. 141, p. 660; 23.10.1905). — Une solution à 0,5 0/0 de FeCl_3 , chauffée à l'autoclave à 100-115° pendant 15 à 30 minutes, fournit un colloïde dont la composition peut être représentée par la formule $\text{Hn}(\text{Fe}^2\text{O}^6\text{H}^6)\text{Cl}$. Ce colloïde peut être séparé par filtration sur collodion et lavage à l'eau très pure. Chaque lavage à l'eau enlève une certaine quantité d'acide chlorhydrique et la composition des micelles varie d'une façon corrélative.

Les micelles mises en contact avec de nouvelles portions d'eau, soit que l'on dilue la préparation entière, soit qu'après les avoir séparées de leur milieu on les délaie de nouveau dans de l'eau très pure, perdent des fractions variables d'une façon continue de leur électrolyte, qui se retrouve dans le liquide intermicellaire.

La quantité d'électrolyte qui se sépare est en rapport avec la quantité et la composition du colloïde, elle est proportionnelle à la quantité d'eau et augmente avec la température. **R. MARQUIS.**

Sur la composition du colloïde hydrochloroferrique en rapport avec la teneur en HCl du liquide intermicellaire; **G. MALFITANO** (*C. R.*, t. 141, p. 680; 30.10.1905). — L'auteur montre qu'en mettant les micelles en contact avec une solution contenant de l'acide chlorhydrique, elles s'enrichissent en HCl. En augmentant la concentration en HCl, le colloïde tend de plus en plus à se rapprocher de la constitution $\text{H}(\text{Fe}^2\text{O}^6\text{H}^6)\text{Cl}$. D'autre part, une fois que le colloïde est précipité, il peut perdre une partie de son électrolyte, malgré que son milieu en soit riche. De même, par l'élévation de la température, malgré la concentration du milieu, le colloïde peut s'appauvrir en électrolyte. **R. MARQUIS.**

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 FÉVRIER 1906.

Présidence de M. GAUTIER, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. GUILLET (Léon), docteur ès sciences, ingénieur des Arts et Manufactures, 17, avenue Carnot;

M. NOURRY (Claudius), secrétaire général de la Société d'alimentation rationnelle et d'hygiène alimentaire, 186, boulevard Saint-Germain.

Sont nommés membres non résidents :

M. GIORDANENGO, chimiste, rue de Longchamp, Paris;

M. le Dr DOHME (Alfred R. L.), chez MM. Sharp et Dohme, à Baltimore, Maryland (États-Unis);

M. BAHARI (G. C.), chimiste, Shariah Mikaïl gad. Faggalak (Le Caire), act. 2, rue Racine, à Paris;

M. TER MEULEN (H.), professeur de chimie à la Technische Hoogeschool Spoorsingel, 126, Delft (Hollande);

M. NACHBAUR, ingénieur chimiste, à Cany-les-Amiens;

M. MONSEGUR (Adrien), parfumeur, 225, rue Saint-Honoré;

M. GIRARD (Jacques), pharmacien de 1^{re} classe, 4, rue Carnot, à Avignon (Vaucluse).

Est proposé pour être membre résident :

M. JAVAL (Fernand), licencié ès sciences, 58, rue de la Boétie, présenté par MM. FLEURENT et CHARABOT.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. HACKSPILL, 10, rue de Clagny, à Versailles, présenté par MM. MOISSAN et LEBEAU;

M. OBDULIO FERNANDEZ Y RODRIGUEZ, professeur auxiliaire de l'Université centrale, Montera, 10 (Laboratorio), à Madrid, présenté par MM. BÉHAL et LINDET;

M. KOETSCHET, directeur scientifique de la Société chimique des usines du Rhône, présenté par MM. LÉO VIGNON et SEYEWETZ.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Sur la structure nodale de chlorhydrate d'ammoniaque et de 250 autres corps, par M. N. Teploff;

Mémoires en brouillon sur les structures nodales des combinaisons chimiques, par M. N. Teploff;

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach;

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert;

La Pharmacie française.

M. BERTHAUD, 7 bis, boulevard Rochechouart, a déposé un pli cacheté à la date du 29 janvier 1906.

M. le Président annonce que M. Teploff propose à la Société de décerner, chaque année, deux prix : l'un de 1,000 francs et l'autre de 250 francs, pour encourager l'étude de la structure nodale.

M. PATERNO, président du Congrès international de chimie appliquée, a répondu, à la demande de la Société, qu'il était impossible de changer la date qui a été fixée en dernier lieu, et il espère que, malgré cela, les savants français viendront en grand nombre à Rome.

M. le Président a reçu du maire de la ville de Rochefort la photographie de la maquette du monument que l'on se propose d'élever à Edouard Grimaux; il rappelle qu'une liste de souscription est à la disposition des membres au Secrétariat général.

M. LINDET a reçu les deux sommes suivantes destinées à grossir la souscription industrielle :

M. Paul Mallet, fabricant de produits chimiques, à Paris.....	200 fr.
Société des huiles minérales de Colombes.....	200 —

M. Paul ADAM montre que la diastase réductrice du lait est instantanément détruite par l'eau oxygénée; de là un procédé pour reconnaître si un lait, ne contenant plus d'eau oxygénée, a été traité par cet antiseptique.

M. Gabriel BERTRAND fait remarquer, à l'occasion de la communication précédente, que l'on a tort de rapprocher du groupe des oxydases les ferments solubles qui décomposent l'eau oxygénée.

Dans le cas des oxydases, il y a oxydation d'une substance organique, de composition déterminée, par l'oxygène de l'air qui est alors séparé en ses deux atomes, c'est-à-dire transformé en oxygène actif.

Dans celui des ferments qui s'attaquent à l'eau oxygénée, il y a séparation de celle-ci en eau et en oxygène; aucune substance oxydable n'intervient dans la réaction. Si l'on emploie une substance de cette dernière nature, résine de gayac, gayacol, etc., c'est purement à titre de réactif, pour mettre en évidence la production d'oxygène atomique. M. Gabriel Bertrand propose le nom de peroxydiastase pour désigner ce ferment soluble, celui de catalase (Loew) étant conservé au ferment soluble qui décompose l'eau oxygénée avec production d'oxygène moléculaire inactif.

M. LÉGER entretient la Société d'un alcaloïde qu'il a retiré des germes de l'orge et qu'il a nommé hordénine.

M. FREUNDLER entretient la Société de ses recherches dans la série du cyclohexane. Il expose à ce propos un certain nombre d'observations qui constituent des exceptions aux réactions que l'on est habitué à considérer comme générales. Il décrit également un certain nombre de corps nouveaux, dérivés de l'alcool hexahydrobenzylique, de l'acide cyclohexylacétique et de la cyclohexylacétone $C^6H^{11}.CH^2.CO.CH^3$.

Ces recherches ont été effectuées en partie avec la collaboration de M. Damond et de M. Bongrand.

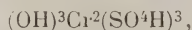
M. COLSON expose les recherches qu'il a faites sur l'état dissimulé, en particulier dans la série du chrome.

Il montre que l'oxyde précipité à froid de l'alun de chrome peut déplacer la potasse. De plus, en présence de l'acide sulfurique étendu et froid, cette base ne régénère pas le sulfate chromique violet. Quand l'acide est insuffisant, elle donne un sulfate basique $Cr^4O(SO^4)^5$ dans lequel deux radicaux SO^4 résistent au chlorure de baryum. De même le sulfate chromique vert $Cr^2(SO^4)^3$ résultant de l'action de SO^2 sur une dissolution froide de CrO^3 renferme deux radicaux SO^4 dissimulés. L'oxyde chromique est donc capable de fournir des combinaisons très différentes avec le même oxyde. Et, dissimulé ou non, le radical SO^4 est combiné à l'oxyde de chrome; la thermochimie le prouve. Elle montre en outre que

le sel le plus résistant (le sel dissimulé) est celui qui dégage le moins de chaleur; car M. Colson a trouvé pour la chaleur de saturation du sulfate vert, $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$, un dégagement de 37 cal. environ, très inférieur au nombre 49,5 indiqué par M. Berthelot pour le sulfate violet. Si ce dernier résultait d'une simple juxtaposition de l'acide à la base, et si la forme dissimulée répondait à la combinaison totale, il serait surprenant qu'une sorte d'avant-combinaison dégageât moins de chaleur que l'action totale. Cette juxtaposition apparaîtrait d'abord, du moins dans la première réaction; mais elle ne pourrait ensuite se modifier d'elle-même isothermiquement en absorbant de la chaleur, pour donner la forme dissimulée.

En réalité, dans les deux cas, le radical SO^4 est fixé sur le chrome par échanges de valences, par exemple à l'état SO^4H dans les sels proprement dits, et à l'état SO^4 dans les sels dissimulés. M. Colson a constaté directement que la disparition d'un radical dissimulé correspond à l'absorption d'une molécule d'eau. Cela est vrai même pour le sulfate tri-dissimulé qu'il a obtenu en faisant réagir le gaz SO^2 sur une dissolution congelée de CrO^3 .

Dès lors, on peut passer de la forme $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$ aux formes $(\text{SO}^4)^2\text{Cr}^2 < \text{SO}^4\text{II}$, puis $\text{SO}^4 \cdot \text{Cr}^2(\text{SO}^4\text{H})^2(\text{OH})^2$, enfin



ce dernier n'ayant plus d'acide dissimulé. Mais alors on conçoit des sulfates acides tels que $\text{Cr}^2(\text{SO}^4\text{H})^6$, et de fait, M. Colson a obtenu le sel $(\text{OH})^2\text{Cr}^2(\text{SO}^4\text{H})^4$ en traitant par le gaz SO^2 le mélange $2\text{CrO}^3 + 3\text{SO}^4\text{H}^2$ en dissolution concentrée.

MÉMOIRES PRÉSENTES A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 21. — Sur un nouveau composé : le fluorure de brome; par M. Paul LEBEAU.

M. Moissan, dans ses recherches sur l'isolement et les propriétés du fluor, avait déjà reconnu que cet élément pouvait s'unir directement au brome. La réaction se produisait dès la température ordinaire avec le brome liquide ou avec sa vapeur, et,

dans ce dernier cas, en donnant une flamme éclairante. Nous avons réussi à isoler le composé qui prend naissance dans ces conditions et nous avons fait l'étude de ses principales propriétés.

Lorsque le fluor réagit sur le brome en présence du verre, il se produit une attaque très rapide de cette dernière substance. Nous avons pensé que la présence d'impuretés dans le brome et particulièrement de matières organiques pouvait entraîner la formation d'acide fluorhydrique et par suite amorcer cette action énergique sur le verre; mais en utilisant du brome purifié aussi complètement que possible, nous n'avons pu supprimer cet inconvénient. Pour éviter l'emploi coûteux d'un appareil spécial en platine nous, avons adopté un dispositif très simple qui, dans la circonstance nous a rendu les plus grands services.

Cet appareil était constitué par un récipient cylindrique en verre de 4 à 5 cm. de diamètre et de 7 cm. environ de profondeur fermé par un couvercle creux rodé portant un tube vertical et un tube latéral. Le premier de ces tubes donnait passage au tube à dégagement en platine de l'appareil à fluor, et le second était relié à un système de sécheurs formé par plusieurs tubes refroidis dans l'air liquide, destinés à empêcher l'humidité atmosphérique de pénétrer dans l'appareil. Le brome était placé dans un petit creuset de platine disposé dans le vase de verre cylindrique de telle sorte que le tube d'arrivée du fluor y pénétrait à l'intérieur. Enfin les joints étaient faits à l'aide d'un alliage facilement fusible contenant du mercure, et bien adhérent au verre.

Dès que l'on fait arriver le gaz fluor, la combinaison s'effectue et en opérant dans l'obscurité on voit à l'extrémité du tube de platine une flamme verte, surtout si on laisse la température s'élever et que la vapeur de brome se trouve ainsi en contact avec le fluor. Pour régulariser la réaction on refroidit constamment vers 0°. Le brome disparaît lentement en même temps qu'il se produit un liquide, d'abord coloré en rouge orangé clair par le brome, puis finalement incolore. Pour recueillir ce produit on refroidit au moyen de l'anhydride carbonique solide, le liquide se prend en un solide incolore, et très rapidement le creuset est enlevé et placé dans un récipient de verre à bouchon rodé, rempli d'air ou de gaz carbonique secs. On l'utilise immédiatement pour l'analyse ou l'examen de ses propriétés.

Pour établir la composition de ce fluorure nous avons étudié son action sur l'eau et les solutions alcalines.

L'eau réagit avec violence en donnant une solution acide faiblement colorée en jaune et un dégagement d'oxygène. La solu-

tion présente la réaction de l'acide hypobromeux et renferme en outre de l'acide fluorhydrique et seulement des traces d'acide bromique. Avec une solution de soude ou de potasse, on constate encore un dégagement d'oxygène et la liqueur contient un hypobromite et un fluorure alcalins avec une petite quantité de bromate.

Pour l'analyse, on fait agir lentement à la température ordinaire la vapeur de fluorure sur la lessive de soude. Il suffit pour cela de disposer le creuset contenant ce composé dans un vase de platine clos, en présence d'une petite quantité de lessive alcaline. La solution ainsi obtenue est traitée par l'acide sulfureux qui transforme l'acide hypobromeux et l'acide bromique en acide bromhydrique; on procède ensuite au dosage du fluor et du brome. Nous décrirons dans un mémoire que nous publierons ultérieurement aux *Annales de chimie et de physique* les procédés analytiques employés ainsi que les résultats obtenus. Toutes nos déterminations faites sur un fluorure préparé, soit en présence d'un excès de fluor, soit en présence d'un excès de brome, nous ont conduit à donner à ce composé la formule BrF^3 .

Le trifluorure de brome est un liquide incolore, fumant abondamment à l'air. Sa vapeur est très irritante et attaque violemment l'épiderme. Le point de fusion de ce composé est compris entre $+4^\circ$ et $+5^\circ$, mais il reste facilement en surfusion au-dessous de 0° . A l'état solide, il présente l'aspect d'une masse cristalline formée par l'enchevêtrement de beaux prismes incolores dont la longueur atteint parfois plus d'un centimètre.

L'activité chimique du trifluorure de brome est très grande. Un cristal d'iode projeté à la surface du fluorure solide refroidi au-dessus de -10° produit une tache jaune, puis brune; la température s'élève, et peu à peu la réaction s'accélère et donne avec incandescence du fluorure d'iode et des vapeurs de brome.

En présence de trifluorure de brome solide, le soufre décrépite sans réagir, mais dès que la fusion se produit, le soufre brûle avec une belle incandescence et se transforme en un mélange de fluorure et de bromure de soufre.

Le phosphore rouge, l'arsenic, l'antimoine, le bore, le sicilium cristallisé décomposent à froid et avec incandescence le fluorure de brome. Avec le carbone, il est nécessaire de chauffer légèrement pour amorcer la réaction. Ce fluorure attaque également avec violence la plupart des métaux et il réagit sur un très grand nombre de leurs composés.

Le trifluorure de brome, mis en présence de matières orga-

niques, se comporte comme le fluor; il donne lieu à des décompositions avec production de flamme et parfois d'explosions. L'alcool, l'éther, le benzène, la térébenthine s'enflamment à froid à son contact.

Le fluor et le brome s'unissent donc directement en donnant un composé répondant à la formule BrF^3 . Ce trifluorure, dans lequel le brome peut être considéré comme trivalent, est un liquide incolore donnant par refroidissement un solide fusible vers 4° . Ce corps est donc d'une activité chimique qui rappelle celle du fluor; comme ce dernier corps il s'unit au silicium à froid avec une vive incandescence et il réagit sur un très grand nombre de corps simples et composés (1).

N° 22. — Sur la constitution des acides diméthylvinylacétiques; par MM. E. E. BLAISE et A. COURTOT.

Plusieurs auteurs avaient, avant nous, donné la formule de constitution de l'acide diméthylvinylacétique à des acides préparés par différents procédés.

La constitution donnée par les auteurs n'avait pas été démontrée et elle était d'autant plus aléatoire que les produits obtenus ne semblaient pas identiques entre eux. M. L. Bouveault (2) avait obtenu, par action du perchlorure de phosphore sur l' $\alpha\beta$ -triméthylhydracrylate d'éthyle, un acide non saturé qu'il appela acide α -diméthylisocrotonique et dont il prépara certains dérivés. D'autre part, M. W. H. Perkin (3), par décomposition pyrogénée de l'acide α -diméthylglutaconique, avait obtenu un acide $\beta\gamma$ non saturé qu'il décrivit sous le nom d'acide diméthylvinylacétique et dont il prépara la lactone. Enfin l'un de nous (4) avait indiqué que l'acide 22 diméthyl-3-iodoglutarique se décompose par ébullition de la solution aqueuse de son sel de sodium en donnant un acide monobasique non saturé ainsi que la lactone correspondante.

Parmi ces différents produits, deux d'entre eux, ceux obtenus par MM. W. H. Perkin et E. E. Blaise avaient les mêmes constantes physiques et semblaient identiques.

(1) Ce travail fait partie d'un mémoire que nous avons déposé le 25 juillet dernier pour prendre part au concours des sciences physiques de l'Académie royale de Belgique.

(2) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, t. 81, p. 256.

(3) W. H. PERKIN *Chem. Soc.*, t. 81, p. 256.

(4) E.-E. BLAISE, *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 1066.

Au contraire, l'acide de M. L. Bouveault paraissait complètement différent de ces deux acides mais identique à celui préparé par déshydratation de l'éther méthyloxypivalique (voir ce recueil, p. 118). Dans ces conditions il était indispensable de rechercher quelles étaient les constitutions des produits obtenus par MM. Perkin et par l'un de nous ; nous avons pu montrer que ces acides sont identiques entre eux et identiques à l'acide pyrotérébique et la lactone qui leur correspond, identique à l'isocapro-lactone.

Pour arriver à ce résultat nous avons été amené à préparer à nouveau les acides en cause ainsi que l'acide pyrotérébique ; nous allons exposer sommairement ces préparations.

Préparation de l'acide α -diméthylglutaconique. — Nous avons préparé d'abord l' α diméthyl- γ -bromoglutarate d'éthyle selon la méthode indiquée par M. Perkin (1). Cet éther, traité par la potasse alcoolique, nous donna deux produits : l'un est cristallisé, c'est l'acide diméthylglutaconique ; l'autre est huileux et, par distillation, passe en majeure partie à 206° sous 24 mm. Ce produit ne tarde pas à cristalliser en beaux cristaux rayonnés qui, sans aucune autre purification, fondent à 75° ; il constitue évidemment la lactone de l'acide α -diméthyl- γ -oxyglutarique, corps dont M. Perkin avait déjà observé la formation dans cette réaction.

Pour tirer parti de la quantité relativement considérable de lactone ainsi obtenue, nous avons essayé de la transformer à nouveau en diméthylbromoglutarate d'éthyle.

Pour cela nous avons mélangé une molécule de cette lactone avec deux molécules de pentabromure de phosphore et chauffé au bain-marie pendant 3 heures. L'oxybromure formé a été séparé par distillation au bain-marie dans le vide et le résidu versé dans deux fois la quantité théorique d'alcool éthylique absolu. Dans ces conditions on obtient par distillation une quantité de bromodiméthylglutarate d'éthyle correspondant à un rendement de 60 0/0 à partir de la lactone acide.

Cet éther bromé, traité à son tour par la potasse alcoolique nous a donné une nouvelle quantité d'acide diméthylglutaconique.

Préparation des acides non saturés- $\beta\gamma$. — De l'acide diméthylglutaconique on passe à l'acide de M. Perkin par simple distillation à la pression ordinaire ; une seconde distillation dans le vide est nécessaire pour séparer de petites quantités d'acide bibasique

(1) W. H. PERKIN, *loc. cit.*

entraîné sans décomposition, enfin un traitement par les carbonates alcalins suivi de rectifications permet de séparer à l'état de pureté l'acide et la lactone formés.

L'acide dérivé de l'acide diméthyliodoglutarique s'obtient aisément en fixant une molécule d'acide iodhydrique sur l'acide diméthylglutaconique; on obtient ainsi l'acide iododiméthylglutarique qui, dissous dans une solution aqueuse de carbonate alcalin en excès et soumis à l'ébullition perd une molécule d'acide carbonique. On met en liberté l'acide monobasique de son sel alcalin par addition d'acide sulfurique étendu à basse température.

Dans un procédé comme dans l'autre il faut avoir grand soin de ne jamais distiller l'acide en présence de trace d'acide minéral, ce qui entraînerait une lactonisation presque instantanée.

Comparaison des deux acides. — La comparaison des deux acides ainsi obtenus nous a montré qu'ils sont identiques. En effet leurs constantes physiques sont les mêmes; ils bouillent tous deux à 111° sous 22 mm., à 207° sous la pression ordinaire; de même les lactones correspondantes bouillent toutes deux à $203-204^{\circ}$ et refroidies se prennent en masse pour fondre à 6° .

Analyse de l'acide: Subst., $0^{\text{gr}}, 2214$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 5112$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 1743$; C 0/0, 62.97; H, 8.80 — calculé pour $\text{C}_6\text{H}^{10}\text{O}_2$: C 0/0, 63.15; H, 8.77.

Analyse de la lactone: Subst., $0^{\text{gr}}, 2017$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 4665$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 1591$; C 0/0, 63.08; H, 8.82 — calculé pour $\text{C}_6\text{H}^{10}\text{O}_2$: C 0/0, 63.15; H, 8.77.

Pour identifier complètement les deux acides nous en avons fait parallèlement quelques dérivés que nous avons comparés entre eux et qui sont identiques: les anilides qui fondent à 106° , les phénylhydrazides qui fondent à 105° , les sels de calcium qui cristallisent tous deux avec trois molécules d'eau dont deux s'éliminent à 100° et la troisième vers 130° .

Analyse: Subst., $0^{\text{gr}}, 6274$; perte à 100° $0^{\text{gr}}, 0704$; perte à 130° $0^{\text{gr}}, 1056$; H_2O 0/0, à 100° 11.22; H_2O , à 130° 16.83; CaSO_4 , $0^{\text{gr}}, 2651$, Ca, 12.45 — calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{O}_4\text{Ca}$: $3\text{H}_2\text{O}$: $2\text{H}_2\text{O}$ 0/0, 11.25; $3\text{H}_2\text{O}$, 16.87; Ca, 12.50.

Les deux acides sont donc identiques; nous allons montrer maintenant leur identité avec l'acide pyrotérébique.

Préparation de l'acide pyrotérébique. — Nous avons suivi la méthode synthétique indiquée par l'un de nous (1); nous avons condensé l' α -bromosuccinate d'éthyle avec l'acétone ordinaire en

1) E.-E. BLAISE, *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 275.

présence de zinc qui, comme nous l'avons constaté, donne d'aussi bon résultats que le couple zinc-cuivre. Le diatérébate d'éthyle, saponifié, nous a donné l'acide térébique qui, par décomposition pyrogénée, nous a fourni l'acide pyrotérébique.

Pyrotérébate de calcium $\left[\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right] > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 \text{CO}^2 \left] ^2 \text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}.$

— Nous l'avons préparé par action de l'acide pyrotérébique sur le carbonate de calcium.

Ce sel est présenté, dans la littérature chimique, comme cristallisé avec 3 molécules d'eau dont 2 1/2 s'éliminent à 100° et le restant vers 130°. Nous avons trouvé qu'il cristallise bien avec 3 molécules d'eau mais qu'il n'en perd que deux à 100°, la troisième s'éliminant à 130° avec altération partielle du sel.

Analyse : Subst., 0^{gr},5356 ; perte à 100° 0^{gr},0599 ; perte à 130° 0^{gr},0901 ; CaSO⁴, 0^{gr},2264 ; H²O 0/0, à 100° 11.18 ; H²O, à 130° 16.82 ; Ca, 12.46 — calculé pour C¹²H¹⁸O⁴Ca : 3H²O : 2H²O 0/0, 11.25 ; 3H²O, 16.87 ; Ca, 12.50.

Phénylhydrazide pyrotérébique



— On la prépare en chauffant pendant une 1/2 heure au bain d'huile à 130°, un mélange d'une molécule d'acide et d'une molécule et demie de phénylhydrazine. Par refroidissement le tout se prend en masse ; on essore et fait recristalliser dans un mélange d'éther et de pétrole 20-40°. La phénylhydrazide pyrotérébique fond à 105°.

Analyse : Subst., 0^{gr},2001 ; N, 24^{cc},4 (18° — 733 mm.) ; N 0/0, 13.80 — calculé pour C¹²H¹⁶ON² : N 0/0, 13.72.

Anilide pyrotérébique $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}} \right\} \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{C}^6\text{H}^5.$ — On la

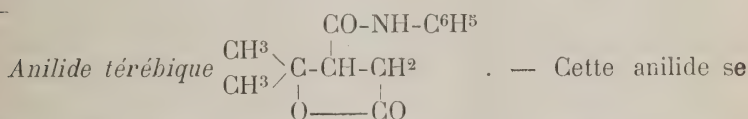
prépare en chauffant pendant 6 heures à l'ébullition un mélange d'acide pyrotérébique avec trois fois son poids d'aniline. On laisse refroidir, ajoute de l'éther absolu ; l'anilide qui est peu soluble dans ce véhicule se précipite, on la fait recristalliser dans le benzène bouillant où elle donne par refroidissement de fines aiguilles fusibles à 106°.

Analyse : Subst., 0^{gr},3141 ; N, 20^{cc},4 (18° — 733 mm.) ; N 0/0, 7.36 — calculé pour C¹²H¹⁵ON : N 0/0, 7.41.

L'anilide pyrotérébique a été indiquée, dans un travail de M. Giacomo Corcelli (1), comme fondant à 153-154°. Afin d'élucider ce

(1) Giacomo CORCELLI, *Gazz. chim. ital.*, t. 21, p. 273.

point nous avons répété l'expérience de M. Corcelli et nous avons fait réagir l'aniline sur l'acide térébique en nous conformant exactement aux indications données par l'auteur. Après un chauffage d'une 1/2 heure au bain d'huile à 155°, la masse refroidie fut reprise par l'éther absolu; une partie du produit, insoluble dans ce véhicule, fut séparée par essorage et fut reconnue être de l'acide térébique non altéré. De la solution éthérée précipitent lentement les aiguilles fusibles à 176° qui constituent de l'anilide térébique. Enfin la solution éthérée abandonne par évaporation un corps qui, recristallisé dans le benzène, fond à 106° et est identique à l'anilide pyrotérébique. Il nous a été impossible d'isoler le corps fusible à 153-154° et il est vraisemblable que M. Corcelli a eu entre les mains et décrit sous le nom d'anilide pyrotérébique, non un corps défini, mais un mélange complexe.



produit en petite quantité dans l'action de l'aniline sur l'acide térébique. C'est un corps solide, peu soluble dans l'éther, et qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 176°.

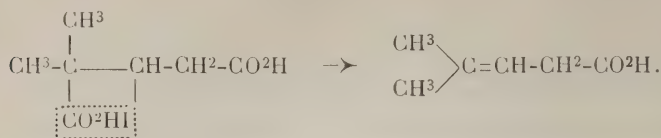
Analyse: Subst., 0^{gr},2214; CO², 0^{gr},5411; H²O, 0^{gr},1254; C 0/0, 66.65; H, 6.33 — calculé pour C¹³H¹⁵O³N: C 0/0, 66.96; H, 6.43.

Azote: Subst., 0^{gr},2253; N 11^{cc},8 (6° 734^{mm},7); N 0/0, 6.15 — calculé pour C¹³H¹⁵O³N: N 0/0, 6.01.

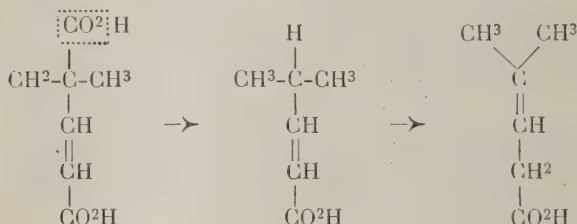
Conclusion. — Les acides obtenus par l'un de nous et W.-H. Perkin sont identiques entre eux: ils sont également identiques à l'acide pyrotérébique. En effet, les constantes physiques sont identiques et il en est de même pour leurs lactones et l'isocaprolactone. Le dérivé bromé d'addition préparé par M. Perkin au moyen de son acide fond à 100°, ce qui est précisément le point de fusion du dibromure de l'acide pyrotérébique. L'anilide pyrotérébique fond à 106°, comme les autres anilides et leur mélange fond au même point; il en est de même des phénylhydrazides et de leur mélange qui fondent à 105°. Enfin les sels de calcium présentent exactement les mêmes caractères quant à leur eau de cristallisation.

Le mécanisme des réactions qui donnent naissance à cet acide dans les deux cas est curieux. Pour l'acide iododiméthylglutarique, la position de l'atome d'iode dans la molécule n'a pas été déterminée, mais il est probable que, conformément aux recherches de

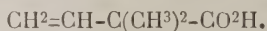
Sséménow (1) il se trouve fixé en β par rapport aux carboxyles. La décomposition se ferait alors de la façon suivante :



Quant à l'acide 2.2. diméthylglutaconique, sa décomposition sous l'influence de la chaleur avec formation d'acide pyrotérébique est très intéressante. Elle montre en effet que c'est le carboxyle faible qui est éliminé et que, d'autre part, il y a migration de la liaison éthylnique, celle-ci tendant à s'établir entre les atomes de carbone de degré le plus élevé.



Quant à l'acide que M. Bouveault a obtenu en déshydratant par le perchlorure de phosphore le méthyloxy-pivalate d'éthyle, il est identique à celui qui a préparé en déshydratant le même éther par l'anhydride phosphorique, ainsi qu'en font foi les modes de préparation, les constantes physiques des produits obtenus ainsi que le point de fusion 90° des deux bromures d'acide. Il constitue donc réellement l'acide diméthylvinylacétique :



(Institut chimique de Nancy).

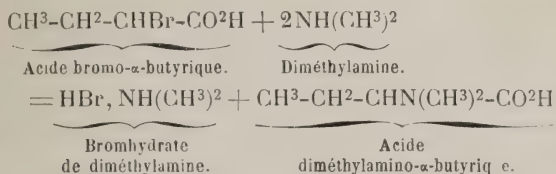
N° 23. — Sur l'acide diméthylamino- α -butyrique (2);
par **M. E. DUVILLIER.**

L'acide α -bromobutyrique normal et la diméthylamine réagissent l'un sur l'autre, dès la température ordinaire, avec la plus grande

(1) SSEMÉNOW., *Ch. c.*, 1899, t. 1, p. 1070; t. 2, p. 28.

(2) Ce mémoire a été retrouvé dans les notes laissées par M. Duvillier, après sa mort, et publié en son nom par son collègue, M. Perdrix.

facilité et la réaction est terminée à 100°. Les proportions les plus avantageuses pour obtenir de bons rendements sont 1 mol. d'acide α -bromobutyrique pour environ 3 mol. de diméthylamine en solution aqueuse et concentrée, c'est-à-dire un excès de base par rapport aux quantités indiquées par l'équation suivante :



L'acide diméthylamino- α -butyrique se retire des produits de la réaction ci-dessus indiquée, en les faisant bouillir avec un excès de baryte caustique tant qu'il se dégage de la diméthylamine, précipitant exactement la baryte par l'acide sulfurique, mettant en liberté l'acide diméthylamino- α -butyrique à l'aide d'un léger excès d'oxyde d'argent, enlevant l'argent en dissolution par l'hydrogène sulfuré et évaporant à consistance sirupeuse. C'est de ce produit que l'on retire l'acide diméthylamino- α -butyrique pur en le maintenant avec de l'hydrate de cuivre récemment préparé, pendant 8 heures environ, à une température ne dépassant pas 80°, puis évaporant à une douce température et laissant la cristallisation s'effectuer au-dessus de l'acide sulfurique. Le diméthylamino- α -butyrate de cuivre ainsi obtenu traité par l'hydrogène sulfuré fournit après évaporation de l'acide diméthylamino- α -butyrique pur.

L'acide diméthylamino- α -butyrique est très soluble dans l'eau ; mais il peut cristalliser et se dépose en croûtes cristallines par abandon de sa solution concentrée au-dessus de l'acide sulfurique. Ces croûtes cristallines sont formées par l'enchevêtrement de petites aiguilles. Cet acide attire l'humidité et se liquéfie, surtout en été. Le produit liquéfié se solidifie en partie lorsque la température s'abaisse. Cet acide est très soluble dans l'alcool.

Chloraurate $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CHN(CH}^3\text{)}^2\text{-CO}^2\text{H, HCl, AuCl}^3$. — Le chloroaurate d'acide diméthylamino- α -butyrique s'obtient en ajoutant du chlorure d'or à une solution concentrée d'acide diméthylamino- α -butyrique préalablement additionnée d'acide chlorhydrique. Ce chloraurate cristallise facilement en lamelles qui se réunissent aussi pour former des mamelons rayonnés. Ce sel est modérément soluble dans l'eau ; il se dissout dans près de 18 fois son poids d'eau à la température ambiante. En effet, à 18°, une partie de ce

sel exige 17,93 parties d'eau pour se dissoudre. Ce chloraurate est très soluble dans l'alcool, ainsi que dans un mélange d'alcool et d'éther ; mais il est peu soluble dans l'éther pur et sec.

A l'analyse, il a fourni les résultats suivants : 1^{er},307 de ce sel ont laissé par incinération 0^{sr},553 d'or.

	Calculé.	Trouvé.
Au 0/0	41.78	42.31

Chloroplatinate $[\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CHN}(\text{CH}^3)^2\text{-CO}^2\text{H}, \text{HCl}]^2, \text{PtCl}^4$. — En mélangeant des solutions concentrées de chlorure de platine et de chlorhydrate d'acide diméthylamino- α -butyrique et abandonnant au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient un sirop épais qui finit par cristalliser ; les cristaux repris par l'eau donnent par une nouvelle cristallisation des cristaux clinorhombiques assez bien formés et d'un rouge orangé foncé. Ces cristaux sont anhydres, leur poussière est jaune d'or foncé. Ce chloroplatinate est très soluble dans l'eau et l'alcool. A la température ordinaire, il se dissout dans moins de son poids d'eau ; en effet, à 12°, une partie de ce sel n'exige que 0,85 partie d'eau pour se dissoudre.

A l'analyse il a fourni les résultats suivants : 0^{sr},915 ont laissé à l'incinération 0^{sr},262 de platine.

	Calculé.	Trouvé.
Pt 0/0.....	29.04	28.63

Chlorhydrate $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CHN}(\text{CH}^3)^2\text{-CO}^2\text{H}, \text{HCl}$. — Le chlorhydrate d'acide diméthylamino- α -butyrique s'obtient en mélangeant des solutions d'acide diméthylamino- α -butyrique et d'acide chlorhydrique ; par évaporation on obtient un sirop qui finit à la longue par se prendre dans l'air sec en une masse solide formée d'aiguilles enchevêtrées. Ce sel est excessivement soluble dans l'eau et l'alcool.

Sel de cuivre $[\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CHN}(\text{CH}^3)^2\text{-CO}^2]^2\text{Cu} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Le sel cuivrique de l'acide diméthylamino- α -butyrique, obtenu comme il a été indiqué plus haut au sujet de la préparation de cet acide, se présente en écailles bleu très foncé dont la poussière est d'un beau bleu outremer un peu foncé. Ce sel renferme deux molécules d'eau de cristallisation qu'il ne perd qu'au-dessus de 100°. Il est soluble à froid dans environ 3 fois 1/2 son poids d'eau et dans à peu près 2 fois son poids d'alcool. En effet ce sel se dissout dans 3,45 fois son poids d'eau à 13° et dans 2,07 fois son poids d'alcool à 14°.

Lorsqu'on chauffe vers 100° les solutions de ce sel, il éprouve

une réduction partielle ; aussi est-il bon de ne pas chauffer ces solutions au-dessus de 80° .

Soumis à l'analyse, le sel séché à l'air libre a fourni les résultats suivants :

$0^{\text{gr}},711$ ont perdu, à 110° , $0^{\text{gr}},069$ d'eau et laissé ensuite à l'incinération $0^{\text{gr}},154$ d'oxyde de cuivre.

$0^{\text{gr}},866$ ont fourni 57 cc. d'azote mesurés sur l'eau à $11^{\circ},3$ et sous la pression corrigée de $752^{\text{mm}},2$.

$0^{\text{gr}},742$ ont fourni $0^{\text{gr}},533$ d'eau et $4^{\text{gr}},084$ d'acide carbonique. Ces nombres indiquent un sel renfermant 2 mol. d'eau de cristallisation.

	Calculé.	Trouvé.
C ¹²	40.11	39.84
H ²⁹	7.81	8.01
N ²	7.81	7.63
Cu.....	17.63	17.30
O ⁶	26.74	»
	100.00	
2H ² O.....	10.03	9.73

N^o 24. — Sur quelques orthobenzénolsulfonates ; par M. A. VIAL.

Barth et Senhofer, Herzig, Solomonoff, Latschinow, Engelhardt ont préparé et décrit les sels de potassium, de sodium, de plomb, de cuivre et de zinc de l'acide orthobenzénolsulfonique ($\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}.\text{SO}_3\text{H}_2$). J'ai préparé quelques orthobenzénolsulfonates par les deux procédés suivants :

I. — En traitant directement un carbonate métallique (d'argent, de plomb, de zinc, de baryum, de calcium, de strontium, de lithium, etc.) par de l'acide orthobenzénolsulfonique pur. Le liquide filtré abandonne par évaporation des cristaux d'orthobenzénolsulfonate correspondant.

II. — Par double décomposition entre l'orthobenzénolsulfonate de baryum et un sulfate métallique soluble dans l'eau. Cette méthode, meilleure que la précédente, donne des produits plus purs.

Les orthobenzénolsulfonates sont des corps solides, généralement bien cristallisés pour pouvoir en étudier les formes cristallines. Ils sont tous solubles dans l'eau, l'alcool en dissout quelques-uns, ils sont insolubles dans le benzène, le chloroforme, etc. Ils sont décomposés par les acides forts et la chaleur. Leurs dissolutions donnent les réactions du métal et celles du benzénol.

Orthobenzénolsulfonate de baryum ($C^6H^4.OH.SO_3^2Ba + H_2O$).

— Il se présente sous deux formes de composition identique : a) en plaques formées de cristaux blancs, transparents, affectant la forme de tablettes plus ou moins allongées ; b) en masses constituées par un enchevêtrement de fines aiguilles.

Analyses : 1° matière, 0^{gr},5504 ; perte à 110°, 0^{gr},0203 ; H₂O 0/0, 3.6882 ; théorie pour ($C^6H^4.OH.SO_3^2Ba + H_2O$, 3.5928.

2° Matière, 0^{gr},5305 ; SO₄Ba, 0^{gr},4892 ; S 0/0, 12.661 ; théorie pour ($C^6H^4.OH.SO_3^2Ba + H_2O$, 12.77.

3° Matière, 0^{gr},4195 ; SO₄Ba, 0^{gr},1966 ; baryum 0/0, 27.55 ; théorie pour ($C^6H^4.OH.SO_3^2Ba + H_2O$, 27.34.

Ce sel est très soluble dans l'eau à 15° (10 0/0), à 100° (60 0/0).

Orthobenzénolsulfonate de strontium ($C^6H^4.OH.SO_3^2Sr + 3H_2O$).

— Il se forme par évaporation lente deux sortes de cristaux de même composition : a) des cristaux blancs très fragiles, appartenant au système terbinaire (orthorhombique), dont l'étude cristallographique a été faite par M. Prost :

Paramètres : $a = 2,026$, $b = 1$, $c = 0,6923$

Faces constatées : $h^1(0,10)$, $g^1(100)$, $e^1(101)$, $h^{1/2}(111)$

Angles des normales aux faces.	Mesurés.	Calculés.
$h^1h^{1/2}(010)(111)$	56°38	F.
$g^1h^{1/2}(100)(111)$	74,15	F.
$g^1e^1(100)(101)$	71,00	71°2
$e^1h^{1/2}(101)(111)$	33,22	33,21

ces cristaux, assez gros, sont solubles dans l'eau en un liquide incolore ; b) cristaux blancs, petits, affectant la forme de petites aiguilles de pin.

Analyses : 1° matière, 0^{gr},5320 ; perte à 100°, 0^{gr},061 ; H₂O 0/0, 11.61 ; théorie pour ($C^6H^4.OH.SO_3^2Sr + 3H_2O$, 11.06.

2° Matière, 0^{gr},5319 ; SO₄Ba, 0^{gr},5073 ; S 0/0, 13.10 ; théorie pour ($C^6H^4.OH.SO_3^2Sr + 3H_2O$, 13.11.

3° Matière, 0^{gr},3787 ; sulfate de strontium, 0^{gr},1408 ; strontium 0/0, 17.78 ; théorie pour ($C^6H^4.OH.SO_3^2Sr + 3H_2O$, 18.03.

Orthobenzénolsulfonate de calcium ($C^6H^4.OH.SO_3^2Ca + 3H_2O$).

— Il se présente en masses blanches, formées d'un enchevêtrement de petites aiguilles allongées, solubles en jaune dans l'eau.

Analyses : 1° matière, 0^{gr},3806 ; H₂O 0/0, 12.3 ; théorie pour ($C^6H^4.OH.SO_3^2Ca + 3H_2O$, 12.27.

2° Matière, 0^{gr},3997 ; SO₄Ba, 0^{gr},43 ; S 0/0, 14.76 ; théorie pour ($C^6H^4.OH.SO_3^2Ca + 3H_2O$, 14.54.

3° Matière, 0^{gr},3710; SO⁴Ca, 0^{gr}, 1179; Ca 0/0, 9.346; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Ca + 3H²O, 9.09.

Orthobenzénolsulfonate de plomb (C⁶H⁴.OH.SO³)²Pb + H²O. — Par évaporation lente, j'ai obtenu des masses soyeuses blanches formées d'aiguilles très fines; ce corps a l'aspect du coton à longues fibres. Il est soluble dans l'eau.

Analyses : 1° matière, 0^{gr},5408; perte à 110°, 0^{gr},0205; H²O 0/0, 3.78; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Pb + H²O, 3.15.

2° Matière, 0^{gr},5403; SO⁴Ba, 0^{gr},1391; S 0/0, 11.16; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Pb + H²O, 11.20.

3° Matière, 0^{gr},4170; SO⁴Pb, 0^{gr},221; Pb 0/0, 36.20; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Pb + H²O, 36.25.

Orthobenzénolsulfonate d'argent C⁶H⁴.OH.SO³Ag. — Il se présente en masses blanches très solubles dans l'eau, s'altérant à la lumière en se colorant un peu en noir.

Dosages : 1° ne contient pas d'eau de cristallisation.

2° Matière, 0^{gr},5045; SO⁴Ba, 0^{gr},40; S 0/0, 11.43; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³Ag, 11.39.

3° Matière, 0^{gr},4886; AgCl, 0^{gr},2512; Ag 0/0, 38.69; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³Ag, 38.57.

Orthobenzénolsulfonate de cuivre (C⁶H⁴.OH.SO³)²Cu + 2,5H²O. — Cristaux vert-jaunâtre se présentant sous forme de prismes très allongés appartenant au système monoclinique (M. Prost).

Angle des axes : $zx=90^{\circ}46'$; paramètres : $a=1,9335$, $b=1$, $c=1,7312$

Facès constatés : $h^1(100)$, $o^1(101)$, $a^1(10\bar{1})$, $g^3(120)$

Angles des normales aux facès.	Observés.	Calculés.
$h^1a^1(100)(10\bar{1})$	49°30	F.
$h^1o^1(100)(101)$	47,44	F.
$h^1g^3(100)(120)$	75,30	F.
$o^1g^3(101)(120)$	80,30	80°19
$a^1g^3(10\bar{1})(120)$	80,30	80,27

Analyses : 1° matière, 0^{gr},5024; perte à 110°, 0^{gr},0488; H²O 0/0, 9.69; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Cu + 2,5H²O, 9.91.

2° Matière, 0^{gr},3335; SO⁴Ba, 0^{gr},3427; S 0/0, 14.11; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Cu + 2,5H²O, 14.09.

3° Matière, 0^{gr},3504; CuO, 0^{gr}.0604; Cu 0/0, 13.77; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Cu + 2,5H²O, 13.87.

Orthobenzénolsulfonate de cadmium (C⁶H⁴.OH.SO³)²Cd + 2H²O. — Cristaux blancs, ayant la forme d'aiguilles de pin, solubles dans l'eau.

Analyses : 1° matière, 0^{gr},5037; perte à 110°, 0^{gr},0326; H²O 0/0, 6.47; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Cd + 2H²O, 7.28.

2° Matière, 0^{gr},5027; SO⁴Ba, 0^{gr},47; S 0/0, 12.89; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Cd + 2H²O, 12.95.

3° Matière, 0^{gr},3832; CdO, 0^{gr},0997; Cd 0/0, 22.80; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Cd + 2H²O, 22.70.

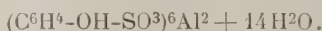
Orthobenzénolsulfonate ferreux (C⁶H⁴.OH.SO³)²Fe + 2H²O. — Il se présente en cristaux noirs, transparents, affectant la forme de tablettes plates, se dissolvant dans l'eau en un liquide légèrement vert.

Analyses : 1° matière, 0^{gr},5037; perte à 110°, 0^{gr},0358; H²O 0/0, 7.10; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Fe + 2H²O, 8.22.

2° Matière, 0^{gr},3016; SO⁴Ba, 0^{gr},3203; S 0/0, 14.57; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Fe + 2H²O, 14.61.

3° Matière, 0^{gr},5126; Fe²O³, 0^{gr},10; Fe 0/0, 13.00; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Fe + 2H²O, 12.78.

Orthobenzénolsulfonate d'aluminium



Il se présente en masses d'un blanc légèrement gris, formées par un enchevêtrement de fines aiguilles; il est soluble dans l'eau.

Analyses : 1° matière, 0^{gr},5247; perte à 110°, 0^{gr},0958; H²O 0/0, 18.25; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)⁶Al² + 14H²O, 18.73.

2° Matière, 0^{gr},3586; SO⁴Ba, 0^{gr},371; S 0/0, 14.25; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)⁶Al² + 14H²O, 14.27.

3° Matière, 0^{gr},5210; Al²O³, 0^{gr},0411; Al 0/0, 4.20; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)⁶Al² + 14H²O, 4.08.

Orthobenzénolsulfonate de chrome (C⁶H⁴.OH.SO³)⁶Cr² + 7H²O. — J'ai obtenu un liquide vert, devenant sirupeux par évaporation. Par dessiccation dans le vide, il reste un enduit d'aspect granuleux.

Analyses : 1° matière, 0^{gr},5100; perte à 110°, 0^{gr},0507; H²O 0/0, 9.94; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)⁶Cr² + 7H²O, 9.92.

2° Matière, 0^{gr},4186; SO⁴Ba, 0^{gr},4692; S 0/0, 15.15; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)⁶Cr² + 7H²O, 15.13.

3° Matière, 0^{gr},4968; Cr²O³, 0^{gr},060; Cr 0/0, 8.28; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)⁶Cr² + 7H²O, 8.27.

Orthobenzénolsulfonate de nickel (C⁶H⁴.OH.SO³)²Ni + 3H²O. — Il se présente en cristaux vert émeraude, très solubles dans l'eau. Ces cristaux appartiennent au système triclinique (M. Prost).

Angle des axes : $xy = 98^{\circ}20$, $yz = 86^{\circ}38$, $zx = 93^{\circ}40$

Paramètres : $a = 1,0098$, $b = 1$, $c = 0,6991$

Faces constatées : $h^1(100)$, $g^1(010)$, $m(\bar{1}10)$, $p(001)$, $c^{1/2}(\bar{1}11)$, $d(\bar{1}\bar{1}2)$

Angle des normales aux axes.	Observés.	Calculés.
$h^2g^1(100)(010)$	81°50	F.
$g^1m(010)(\bar{1}10)$	49,25	F.
$ph^1(001)(100)$	96,47	F.
$pg^1(001)(010)$	92,52	F.
$pc^{1/2}(001)(\bar{1}11)$	45,1	F.
$pm(001)(\bar{1}\bar{1}0)$	85,27	85°21
$g^1c^{1/2}(010)(\bar{1}11)$	64,35	"
$h^1c^{1/2}(100)(\bar{1}11)$	115,12	"
$c^{1/2}d^1(\bar{1}11)(\bar{1}\bar{1}2)$	69,15	"
$h^1d^1(100)(\bar{1}\bar{1}2)$	71,54	71,46
$g^1d^1(010)(\bar{1}\bar{1}2)$	72,42	71,53
$md^1(\bar{1}10)(\bar{1}\bar{1}2)$	61,30	61,25

Analyses : 1° matière, 0^{gr},5115; perte à 110°, 0^{gr},0606; H²O 0/0, 11.84; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Ni + 3H²O, 11.76.

2° Matière, 0^{gr},3004; SO⁴Ba, 0^{gr},30; S 0/0, 13.71; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Ni + 3H²O, 13.94.

3° Matière, 0^{gr},4138; NiO, 0^{gr},07; Ni 0/0, 12.84; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Ni + 3H²O, 12.85.

Orthobenzénolsulfonate de cobalt (C⁶H⁴.OH.SO³)²Co + 4H²O.

— J'ai obtenu des cristaux rouge hyacinthe, sous forme de tables plates allongées, appartenant au système monoclinique (M. Prost).

Angle des axes : $zx = 94^{\circ}30$; paramètres : $a = 1,1641$, $b = 1$, $c = 0,5388$

Faces constatées : $m(110)$, $h^1(100)$, $p(001)$, $\sigma = h^{1/2}d^{1/4}g^{1/2}(13\bar{2})$,
 $\sigma^1(101)$, $a^1(10\bar{1})$, $a^{1/2}(20\bar{1})$

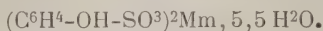
Angle des normales aux faces.	Observés.	Calculés.
Zone h^1g^1 { $mh^1(110)(100)$	49°15	F.
{ $mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	"	"
{ $ph^1(001)(100)$	85,30	F.
Zone ph^1 { $h^1\sigma^1(100)(101)$	61,30	F.
{ $pa^1(00\bar{1})(10\bar{1})$	44,44	"
{ $h^1a^{1/2}(100)(20\bar{1})$	29,46	"
$pm(00\bar{1})(110)$	87,00	86°59
$\sigma^1m(101)(110)$	71,49	71,50
$m\sigma(\bar{1}10)(13\bar{2})$	65,45	66,42
$m\sigma(110)(13\bar{2})$	56,45	56,37
$h^1\sigma(100)(13\bar{2})$	84 environ.	83,12
$p\sigma(00\bar{1})(13\bar{2})$	40,20	40,29
$a^{1/2}\sigma(20\bar{1})(13\bar{2})$	48,21	48,18
$a^{1/2}m(20\bar{1})(110)$	64,54	64,59
$a^1m(10\bar{1})(110)$	75 environ.	75,25

Analyses: 1^o matière, 0^{gr},3716; perte à 110°, 0^{gr},0557; H²O 0/0, 14.98; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Co + 4H²O, 15.09.

2^o Matière, 0^{gr},3396; SO⁴Ba, 0^{gr},341; S 0/0, 13.80; théorie pour C⁶H⁴.(OH.SO³)²Co + 4H²O, 13.41.

3^o Matière, 0^{gr},2181; SO⁴Co, 0^{gr},066; Co 0/0, 11.50; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Co + 4H²O, 12.36.

Orthobenzénolsulfonate de manganèse



Il se présente en cristaux légèrement teintés de rose, appartenant au système triclinique.

Analyses: 1^o matière, 0^{gr},5090; perte à 110°, 0^{gr},0991; H²O 0/0, 19.47; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Mn + 5,5H²O, 19.80.

2^o Matière, 0^{gr},400; SO⁴Ba, 0,3713; S 0/0, 12.75; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Mn + 5,5H²O, 12.80.

3^o Matière, 0^{gr},4488; Mn³O⁴, 0^{gr},069; Mn 0/0, 11.05; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Mn + 5,5H²O, 11.00.

Orthobenzénolsulfonate de zinc (C⁶H⁴.OH.SO³)²Zn + 5,5H²O.

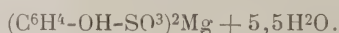
— Il se présente en gros cristaux blancs, très nets, appartenant au système triclinique.

Analyses: 1^o matière, 0^{gr},7204; perte à 110°, 0^{gr},1404; H²O 0/0, 19.48; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Zn + 5,5H²O, 19.40.

2^o Matière, 0^{gr},3905; SO⁴Ba, 0^{gr},357; S 0/0, 12.58; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Zn + 5,5H²O, 12.55.

3^o Matière, 0^{gr},5284; ZnO, 0^{gr},0840; Zn 0/0, 12.75; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Zn + 5,5H²O, 12.74.

Orthobenzénolsulfonate de magnésium



J'ai obtenu des cristaux blancs très nets; ce sont des plaques formées de tables allongées et plates très solubles dans l'eau.

Analyses: 1^o matière, 0^{gr},5650; perte à 110°, 0^{gr},1227; H²O 0/0, 21.71; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Mg + 5,5H²O, 21.10.

2^o Matière, 0^{gr},5445; SO⁴Ba, 0^{gr},5103; S 0/0, 13.61; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Mg + 5,5H²O, 13.64.

3^o Matière, 0^{gr},4430; P²O⁷Mg², 0^{gr},105; Mg 0/0, 5.12; théorie pour (C⁶H⁴.OH.SO³)²Mg + 5,5H²O, 5.11.

Orthobenzénolsulfonate de sodium C⁶H⁴.OH.SO³Na + 1,5H²O.

— A. Il se présente en petits cristaux blancs tabulaires, appartenant au système orthorhombique.

Analyses: 1^o matière, 0^{gr},7639; perte à 110°, 0^{gr},0938; H²O 0/0, 12,10; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³Na + 1,5H²O, 12.07.

2° Matière, 0^{gr},5008; SO⁴Ba, 0^{gr},5260; S 0/0, 14.40; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³Na + 1,5H²O, 14.35.

3° Matière, 0^{gr},3520; SO⁴Na², 0^{gr},1154; Na 0/0, 10,50; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³Na + 1,5H²O, 10,37.

B. J'ai obtenu d'autre part des aiguilles blanches réunies en forme d'éventails, correspondant à C⁶H⁴.OH.SO³Na + 0,5H²O.

Analyses : 1° matière, 0^{gr},5168; perte à 110°, 0^{gr},0217; H²O 0/0, 4.20; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³Na + 0,5H²O, 4.40.

2° Matière, 0^{gr},5044; SO⁴Ba, 0^{gr},57; S 0/0, 15.61; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³Na + 0,5H²O, 15.65.

3° Matière, 0^{gr},348; SO⁴Na², 0^{gr},12; Na 0/0, 11.27; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³Na + 0,5H²O, 11.21.

Orthobenzénolsulfonate de potassium C⁶H⁴.OH.SO³K. — J'ai obtenu deux sortes de cristaux de composition identique ne renfermant point d'eau de cristallisation : a) petites tablettes blanches; b) petites houppes formées par l'agglomération de fines aiguilles.

Analyses : 1° matière, 0^{gr},4650; SO⁴Ba, 0^{gr},535; S 0/0, 15.50; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³K, 15.56.

2° Matière, 0^{gr},5236; SO⁴K², 0^{gr},2126; K 0/0, 18.23; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³K, 18.39.

Solomanoff a préparé un orthobenzénolsulfonate de potassium cristallisant sans eau, alors que Herzig a obtenu le sel cristallisé avec deux molécules d'eau.

Orthobenzénolsulfonate d'ammonium C⁶H⁴.OH.SO³AzH⁴. — Il se présente en tables plates allongées, appartenant au système monoclinique, sans eau de cristallisation.

Analyses : 1° matière, 0^{gr},5227; SO⁴Ba, 0^{gr},634; S 0/0, 16.65; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³AzH⁴, 16.75.

2° Matière, 0^{gr},5087; AzH⁴, 0^{gr},0477; AzH⁴ 0/0, 9.37; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³AzH⁴, 9.42.

Orthobenzénolsulfonate de lithium C⁶H⁴.OH.SO³Li + H²O. — J'ai obtenu des plaques blanches irrégulières, formées de tables plates, allongées, appartenant au système monoclinique.

Analyses : 1° Matière, 0^{gr},5416; perte à 110°, 0^{gr},0509; H²O 0/0, 9.39; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³Li + H²O, 9.09.

2° Matière, 0^{gr},3808; SO⁴Ba, 0^{gr},45; S 0/0, 16.20; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³Li + H²O, 16.16.

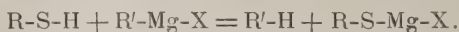
3° Matière, 0^{gr},45; SO⁴Li², 0^{gr},12; Li 0/0, 3.40; théorie pour C⁶H⁴.OH.SO³Li + H²O, 3,52.

(Institut chimique de Lyon, laboratoire de M. Barral.)

N° 25. — L'action des disulfures organiques sur les halogéno-organomagnésiens. Méthode de synthèse de sulfures mixtes; par M. Henri WUYTS.

J'ai montré (1) que l'action du soufre sur les halogéno-organomagnésiens conduit à la formation de complexes sulfurés que l'eau décompose en thiols et disulfures.

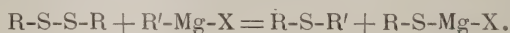
Comme il était à prévoir, les thiols agissent eux-mêmes sur les organomagnésiens à la façon des alcools, en donnant une molécule de l'hydrocarbure correspondant à l'organomagnésien et un complexe sulfuré qui traité par l'eau régénère le thiol primitif :



Il était intéressant de vérifier si les disulfures, eux aussi, ne réagissent pas avec les organomagnésiens.

L'expérience a montré qu'il en est effectivement ainsi; une réaction très nette a lieu conduisant à un mélange facile à séparer de thiol et de monosulfure.

A partir de disulfures à deux radicaux identiques et d'organomagnésiens à radical différent de celui des disulfures, j'ai pu aisément réaliser la synthèse de sulfures mixtes :



Cette méthode est applicable tant en série aromatique qu'en série grasse, elle paraît donc très générale. Toutefois des essais préliminaires faits avec certains disulfures à grosse molécule tels que celui du diphénylméthylmercaptopan :



et celui du thiobornéol :



ont montré que ces disulfures, s'ils ne sont pas absolument réfractaires à l'action des organomagnésiens (2), ne réagissent guère dans les conditions d'expérience qui provoquent la transformation immédiate de disulfures plus simples.

(1) WUYTS et COSYNS, *Bull. Soc. chim.*, t. 28, p. 689; voir aussi TABOURY, *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 76.

(2) Ces essais ont été faits avec le phénylbromure de magnésium.

J'ai, jusqu'à présent, étudié la réaction dans les cas particuliers suivants :

Disulfure de phényle et éthylbromure de magnésium.

Disulfure de phényle et α -naphtylbromure de magnésium.

Disulfure d'éthyle et isobutylchlorure de magnésium.

et réalisé ainsi successivement les synthèses des sulfures mixtes d'éthyle et de phényle, de phényle et d' α -naphtyle, d'éthyle et d'isobutyle.

Le mode opératoire est très simple et permet d'obtenir des produits facilement purs; les rendements sont très satisfaisants.

Il est à prévoir que la réaction sera applicable aux dérivés correspondants du sélénium, vraisemblablement aussi à ceux de l'oxygène.

Disulfure de phényle et éthylbromure de magnésium.

Une solution renfermant 3 molécules d'organomagnésien est préparée au moyen de 32^{gr},7 de bromure d'éthyle, 7^{gr},3 de magnésium et 65 gr. d'éther.

J'y ajoute peu à peu 21^{gr},8 de disulfure de phényle (1 mol.), ce qui provoque un léger échauffement et la précipitation d'un complexe gris jaunâtre. La décomposition par l'eau est accompagnée du dégagement d'une notable quantité d'éthane provenant de l'excès d'organomagnésien; la masse est acidulée et la couche éthérée après décantation est épuisée par une solution de potasse.

Cette solution alcaline donne par addition d'acide une huile, laquelle enlevée par un peu d'éther est séchée et fractionnée.

Il passe dans les limites de température de 165 à 170°, 10^{gr},3 de *thiophénol*, lequel rectifié à nouveau bout de 168 à 169° (corr.); $D_4^{15} = 1,081$.

La solution éthérée primitive débarrassée de la partie soluble dans les alcalis, est séchée et fractionnée. Il distille 12^{gr},3 de *sulfure d'éthyle et de phényle* bouillant de 202 à 205°; dans une seconde distillation presque toute la substance passe de 204°,5 à 205°,5 (corr.); $D_4^{15} = 1,024$.

Disulfure de phényle et α -naphtylbromure de magnésium.

La solution organomagnésienne (2 mol.) est préparée à partir de 41^{gr},4 d' α -bromonaphtalène, de 4^{gr},8 de magnésium et de 60 gr. d'éther.

Ainsi obtenue, elle est fort épaisse; le disulfure y est ajouté peu

à peu et bientôt la réaction se déclare en provoquant l'ébullition de la masse devenue beaucoup plus fluide. Après avoir été abandonnée à elle-même pendant une 1/2 heure, elle est traitée de la façon déjà décrite.

De la solution alcaline j'ai extrait 9^{sr},3 de *thiophénol*. Rectifié une seconde fois, il passe presque en totalité de 168 à 169° (corr.); $D_4^{15} = 1,081$.

Dans la première distillation du thiol j'ai obtenu à côté de celui-ci une petite quantité d'une substance moins volatile bouillant vers 270 à 280° et cristallisant par refroidissement. Purifiée par recristallisation dans l'alcool, elle fond vers 91-93° et accuse les réactions caractéristiques de l' α -naphtol; celui-ci s'est manifestement formé par oxydation pendant la préparation de l'organomagnésien.

La solution étherée débarrassée du thiol est soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau qui enlève l'éther, le naphthalène et un peu de bromonaphtalène; le résidu séché et fractionné sous pression réduite a donné 18 gr. d'une substance huileuse bouillant de 245 à 256° (B = 43 mm.); une seconde distillation sous la même pression la fait passer de 255 à 256°; $D_4^{15} = 1,167$.

C'est le *sulfure de phényle et d' α -naphtyle*. Krafft et Bourgeois qui ont préparé ce sulfure en chauffant à 224° un mélange de thiophénate de plomb et d' α -bromonaphtalène (1) l'ont aussi obtenu à l'état huileux; ils relatent que ce corps n'a pas cristallisé par le froid, mais bien par l'addition d'une petite quantité d'alcool. Ce dernier moyen ne m'a pas réussi, alors qu'il m'a suffi de maintenir la substance pendant quelque temps à 0° pour qu'elle se prenne en masse. Après recristallisation dans l'alcool le sulfure de phényle et d' α -naphtyle fond à 41°,5.

Disulfure d'éthyle et isobutylechlorure de magnésium.

La solution organomagnésienne (3 mol.) est obtenue au moyen de 27^{sr},8 de chlorure d'isobutyle, 7^{sr},3 de magnésium et 35 gr. d'éther.

J'y ajoute peu à peu 12^{sr},2 de disulfure d'éthyle dilué dans son poids d'éther. La réaction est vive (il faut refroidir), il se forme un précipité d'un gris jaunâtre.

Une 1/2 heure plus tard, la masse maintenue à basse température est additionnée de glace d'abord, d'acide sulfurique dilué

(1) *D. ch. G.*, t. 23, p. 3046.

et glacé ensuite; la couche éthérée est décantée, séchée, puis soumise à la distillation fractionnée.

Dans la portion bouillant au-dessous de 50° j'ai précipité le *mercaptan éthylique* par l'addition d'un excès d'oxyde mercurique jaune délayé dans de l'alcool; le précipité recueilli et épuisé par l'alcool bouillant a donné 13 gr. de mercaptide mercurique, fusible d'emblée entre 75 et 76°.

La portion de liqueur primitive bouillant au-dessus de 50°, soumise au fractionnement m'a permis d'isoler en même temps qu'un peu de chlorure d'isobutyle et d'alcool isobutylique (produit d'oxydation), 6 gr. d'un liquide mobile à odeur vive, non désagréable, bouillant de 132 à 134° (corr.), *c'est le sulfure d'éthyle et d'isobutyle*; $D_4^{15} = 0,8337$; indice de réfraction à 15°, $n_D = 1,44677$.

Analyse : Subst., 0^{gr},2420; SO⁴Ba, 0^{gr},4765 — soit en centièmes, trouvé : S, 27,08 — calculé pour C⁶H¹⁴S : 27,12.

Remarque. — Dans chacun des essais précédents j'ai employé 2 ou 3 molécules d'organomagnésien par molécule de disulfure; il est évident d'après les résultats obtenus qu'un tel excès n'est pas indispensable.

(Université libre, Bruxelles).

N° 26. — Benzoate et salicylate de pipérazine; par M. A. ASTRUC.

Par ses fonctions nettement basiques, la pipérazine possède la propriété de s'unir très facilement aux acides pour donner des sels : quelques-uns sont connus depuis plusieurs années (chlorhydrate, phosphate, acétate, picrate, urate, chloroaurate, chloroplatinate); d'autres ont été préparés depuis peu (glycérophosphates, monométhylarsinate); je décris aujourd'hui l'obtention et quelques propriétés du benzoate et du salicylate.

Benzoate de pipérazine. — Dans l'alcool à 90° on dissout séparément de l'acide benzoïque et de la pipérazine, dans les proportions de 2 molécules d'acide pour 1 molécule de base, soit, 2^{gr},44 de C⁷H⁶O² et 1^{gr},94 de C⁴H¹⁰N²,6H²O. On mélange les deux solutions : il se forme, peu à peu, un précipité cristallin, qu'on essore à la trompe et qu'on achève de sécher dans une cage à acide sulfurique. On recueille ainsi du benzoate de pipérazine.

C'est un sel blanc, cristallisé en jolies lamelles brillantes, légères, à faible odeur d'acide benzoïque et à saveur aromatique; il est anhydre et peut être maintenu dans l'étuve à 100° sans subir d'altération; il se volatilise sans fondre à 120°.

Sa composition : $(C^6H^5-COOH)^2.C^4H^{10}N^2$ a été vérifiée par l'analyse; le dosage de l'azote, en particulier, a donné 8.47 0/0; théorie, 8.48.

Le benzoate de pipérazine est soluble à 15° dans 4,2 parties d'eau, dans 16,3 parties d'alcool à 90°, dans 46,4 parties d'alcool absolu. Sa solution aqueuse donne par les acides minéraux un précipité blanc d'acide benzoïque; elle précipite encore en blanc par le nitrate d'argent (précipité soluble dans l'acide acétique et l'ammoniaque), par les acétates neutre et basique de plomb (précipités solubles dans un excès de réactif), par le sublimé; en blanc jaunâtre par le perchlorure de fer, par l'acide picrique, par l'acétate d'urane; en blanc bleuâtre par le sulfate de cuivre; en brun par l'iodure de potassium ioduré; elle ne précipite pas par les ferro et ferricyanure de potassium, par le chlorure de baryum, etc.

En présence des indicateurs colorants, le benzoate de pipérazine se conduit comme un corps à la fois alcalin à l'hélianthine et acide à la phtaléine du phénol. Vis-à-vis de ce dernier réactif, une molécule de base (potasse, soude) sature 1 molécule de pipérazine.

Salicylate de pipérazine. — Le procédé d'obtention du salicylate de pipérazine est identique à celui déjà indiqué pour le benzoate : on mélange deux solutions alcooliques contenant l'une 2^{gr}, 76 d'acide salicylique, l'autre 1^{gr}, 94 d'hydrate de pipérazine (2 molécules d'acide et 1 molécule de base); on obtient bientôt un précipité qu'on essore et qu'on sèche sur l'acide sulfurique.

Ainsi préparé, le salicylate de pipérazine a l'aspect de petites aiguilles cristallines, blanches, inodores et à saveur sucrée; il est anhydre, inaltérable à 100° et se volatilise à 160° sans présenter le phénomène de fusion.

Ce corps répond à la formule : $(C^6H^4OH-COOH)^2.C^4H^{10}N^2$; la teneur en azote a été trouvée égale à 7.69 0/0; théorie, 7.73.

Le salicylate de pipérazine est beaucoup moins soluble que le benzoate correspondant : à 15°, il se dissout dans 90 parties d'eau distillée, dans 200 parties d'alcool à 90° et dans 450 parties d'alcool absolu. La solution aqueuse saturée précipite en blanc par un acide minéral, par le nitrate d'argent, par l'acétate basique de plomb; en blanc jaunâtre par l'acide picrique; elle reste limpide avec l'acétate neutre de plomb, le sublimé, le sulfate de cuivre, le ferro et le ferricyanure de potassium, le chlorure de baryum; elle se colore en rouge orangé par l'acétate d'urane, en violet par le perchlorure de fer, etc.

La même solution aqueuse est sensiblement neutre vis-à-vis de l'hélianthine, mais en présence de phénolphtaléine elle exige 1 molécule de base (potasse ou soude) pour arriver à la neutralité.

**N° 27. — A propos du dosage de l'acide tartrique industriel ;
par M. le Dr P. CARLES.**

Un négociant a fait l'expérience suivante. — Ayant à acheter un gros lot de matières tartreuses mixtes, par ce mot nous entendons formées à la fois de tartrate de chaux et de bitartrate de potasse, il a échantillonné le tout avec les précautions requises en pareil cas (1), et de cet échantillon il a fait six parts semblables, portant les numéros de 1 à 6. Deux ont été envoyées à M. X..., chimiste tartrier italien; deux autres à M. Y..., chimiste tartrier français, et les deux dernières à M. Z..., autre chimiste tartrier français.

Chacun des trois ignorant la similitude des deux paquets, a indiqué le même rendement pour les deux échantillons qu'il a analysés, ce qui constitue un succès pour tous. Mais entre X... et Y..., il y avait une différence de près de 2 degrés, et entre Y... et Z..., une différence à peu près égale; de telle sorte que, entre les chiffres de X... et Z..., il y avait un écart de près de 4 degrés. Les personnes au courant de la valeur marchande de ces matières, ne pourront s'empêcher d'être émuës à la lecture de pareils résultats, surtout quand elles songeront, ainsi qu'il a été dit, qu'il s'agissait d'un gros lot de marchandises.

Quelles peuvent être les causes de ce désaccord? Pour les pressentir, nous allons passer en revue les temps d'opération les plus aléatoires de la méthode Goldemberg et Géromon 1898 (2), qui avait été imposée aux trois experts.

Acide chlorhydrique. — Les différences de densité de l'acide employé ne sont guère inquiétantes ici, vu que les tartrates réduits en poudre *très fine* sont aisément solubles dans l'acide, surtout très étendu.

Jaugeage. — L'auteur de la méthode ayant eu soin de recommander de s'assurer que la mesure de 50 cc. est bien la moitié de celle de 100 cc., volume que l'on donne à la dissolution chlorhydrique il est probable que nul n'oublie cette vérification.

(1) Voir à ce sujet : *Les dérivés tartriques du vin*, par le Dr P. CARLES, 3^e édit., p. 75, Féret, et fils, Editeurs, Bordeaux.

(2) Voir même traité, p. 117 à 125.

Transformation du tartrate de chaux en tartrate neutre de potasse. — C'est là, à notre sens, un des points les plus sujets à erreur. Lorsque, en effet, selon l'usage ordinaire, on verse le carbonate de potasse dans la liqueur chlorhydrique, il y a souvent précipitation des sels de chaux, et cette précipitation est d'autant plus rapide et abondante, que le tartrate de chaux occupe plus de place dans le mélange. Or, quoique, à notre instigation, M. Goldemberg ait recommandé en 1898, de s'assurer que le liquide reste alcalin jusqu'à la fin, rien n'indique de façon précise, au bout des 10 minutes d'ébullition, que la conversion du tartrate de chaux en tartrate potassique est complète. Voilà pourquoi, quand la matière première est riche en tartrate de chaux, si on met le précipité lavé au contact de l'acide acétique, on constate qu'il y a toujours une part qui ne se dissout pas, et que c'est bien là du tartrate de chaux (1).

C'est pour remédier à cet état de choses que nous avons proposé de verser non le carbonate de potasse dans la solution chlorhydrique, mais de faire l'inverse, lentement et à froid, puis de faire bouillir 25 minutes au lieu de 10.

Cette modification présente l'avantage suivant :

1° Dès les premières affusions de liqueur acide, le carbonate de potasse est transformé en bicarbonate ;

2° Ce bicarbonate ne précipite pas les sels de chaux, si bien qu'au moment de l'introduction des dernières gouttes acides, tout est encore généralement en dissolution ;

3° En chauffant ce liquide, sans cesser d'agiter à la main, les bicarbonates se dissocient, le gaz carbonique se dégage avec la vitesse que l'on veut ; et des sels de chaux qui se séparent à l'ébullition, nulle parcelle n'échappe à l'action du carbonate alcalin ;

4° Ces parcelles sont si ténues, que l'ébullition a lieu tranquillement jusqu'à la fin et sans aucun de ces soubresauts inquiétants qui se manifestent quand on procède comme plus haut ;

5° Enfin, la conversion du tartrate de chaux est complète, comme chacun peut le vérifier, ainsi qu'il a été dit.

Transformation du bitartrate. — La séparation du tartrate neutre de potasse, les lavages, l'évaporation à point de la liqueur et la transformation du tartrate neutre en bitartrate par l'acide acétique ne comportent aucune cause sérieuse d'erreur.

1) Voir *dérivés tartriques du vin*, p. 124-124.

Lavage du bitartrate. — Les uns pratiquent par dilution dans la capsule même les 10 à 12 lavages à l'alcool nécessaires pour enlever l'acide acétique adhérent et ne passent le précipité sur le papier conique qu'à la fin. D'autres préfèrent opérer l'ensemble de ces lavages sur le filtre même par lixiviation. Nous avons toujours considéré le premier mode comme plus sûr; car, lorsque la matière est gommeuse ou pectineuse, l'alcool passe sans pénétrer au centre du cône qui conserve alors son acide acétique.

Dissolution du bitartrate. — L'auteur dit de le passer dans un gobelet ou vase conique et de l'y dissoudre avec l'eau chaude du rinçage de la capsule; mais il nous semble plus prudent de le replacer dans sa capsule originelle où l'on n'a pas à craindre l'action de l'alcalinité du verre, à moins que ces verres n'aient longtemps bouilli avec l'eau chlorhydrique, ainsi qu'il est bon de le faire quand on les réserve à ces essais tartriques,

Solution alcaline titrée. — Tout le monde est d'accord pour ne la composer qu'avec de la soude exempte de carbonate; mais il ne faudrait pas oublier, qu'à notre instigation encore, M. Goldemberg a recommandé de se servir pour la titrer de bitartrate pur et non d'acide oxalique ou sulfurique exactement titrés eux-mêmes(1), comme on le faisait en général, il y a 15 ans.

Bitartrate de potasse pur étalon. — Nous affirmons qu'il n'est pas aussi aisé qu'on le pense d'obtenir un sel qui mérite bien ce nom et dont la pureté est ici d'importance majeure. On nous a dit y arriver en faisant digérer de la crème de tartre très riche, réduite en poudre très fine, dans de l'eau chlorhydrique et lavant ensuite à l'eau distillée. Mais nous avouons humblement qu'en employant 500 d'eau chlorhydrique au 1/10 pour purifier 400 de crème de tartre riche et en poudre très fine tamisée par deux digestions, et en lavant ensuite avec deux litres d'eau nous n'avons pu obtenir, malgré une perte de 20 0/0, qu'un bitartrate à 99,35 0/0. Nous croyons donc urgent de préparer ce bitartrate étalon par synthèse, ainsi qu'il suit :

Dans un litre d'eau distillée, on fait dissoudre à chaud 100 d'acide tartrique; on filtre et on divise en deux parties égales. Dans l'une d'elles bouillante on ajoute une solution faite à froid de carbonate de potasse pur dans l'eau distillée et filtrée, jusqu'à cessation d'effervescence. Puis on met par dessus l'acide tartrique mis on réserve, lentement et sans cesser d'agiter avec une spatule de

(1) Voir *dérivés tartriques*, p. 83.

verre. On laisse refroidir, on décante et on lave le dépôt à l'eau distillée chaude. Ce produit desséché est pur, mais il est hygroscopique.

Pour y remédier, on le fait dissoudre dans de l'eau distillée bien bouillante et on décante la solution dans d'autres capsules de porcelaine. Le lendemain, on sépare les eaux-mères, on lave à l'eau distillée, on égoutte et après avoir concassé les cristaux s'ils sont trop gros, on sèche jusqu'à poids constant au bain-marie.

Voilà un étalon bien sûr et qui mérite confiance pour titrer la liqueur sodique.

Burettes. — Il y a longtemps que nous avons dit avec d'autres, combien il fallait se méfier des instruments jaugés du commerce. Les burettes sont du nombre. Aussi est-il indispensable de consacrer toujours les mêmes, à la fois ; 1° au titrage de la liqueur sodique, et, 2° au titrage du bitartrate séparé du Goldemberg. Quand on songe aux différences que produisent sur la valeur d'un wagon de marchandises quelques dixièmes de degré de cet instrument, on trouve que cette précaution mérite d'être prise en considération.

Indicateurs. — Goldemberg préconise le papier de tournesol sensible ; d'autres trouvent que la phénol-phtaléine indique plus sûrement la limite de la saturation. Nous sommes de ces derniers, mais à la condition absolue, comme avec tous les témoins du reste, d'opérer avec le bitartrate inconnu de la même façon qu'avec le bitartrate pur étalon, c'est-à-dire autant que possible avec les mêmes poids de matière, un même volume d'eau, chauffée à la même température et avec un nombre égal de gouttes d'indicateur.

Telles sont les observations que nous avons notées durant une longue pratique de cette méthode de dosage de l'acide tartrique dans les matières tartreuses du commerce. Elle mérite absolument, sauf quelques rares exceptions (1), que l'on considère comme conformes à la vérité les résultats qu'elle donne ; mais les détails ci-dessus disent hautement qu'il est nécessaire pour cela de l'avoir longtemps mise en usage ; car, on vient de le voir, elle comporte des causes d'erreur dans les deux sens.

N° 28. — Nouvelles bases d'appréciation dans les calculs d'analyse des vins. Evaluation du mouillage, sucrage et vinage; M. Maxime CARI-MANTRAND.

Une des fraudes les plus répandues dans le commerce des boissons est celle qui consiste à additionner d'eau un vin naturel, et à

masquer cette supercherie par un vinage ou à l'aide d'un coupage avec des vins riches en alcool et en extrait sec (Roussillon, Algérie, Espagne).

Le plus souvent, le vin mouillé est vendu en nature, après avoir été additionné d'acide tartrique ou citrique dans le but de relever son acidité et masquer sa platitude.

Appelé à fournir les moyens de réglementer ces fraudes, le Comité consultatif des Arts et Manufactures a proposé, dans ce but, l'application, à l'analyse des vins, de la règle alcool-acide et du rapport alcool-extrait (*Journal de Pharmacie* du 1^{er} octobre 1888).

A l'aide des dosages de l'alcool, de l'acidité, de l'extrait sec, du sucre réducteur, du sulfate de potasse, le chimiste peut, dans la majorité des cas, formuler une appréciation à peu près certaine sur la nature et la qualité du vin qui lui est soumis, s'il a soin de compléter son analyse par le dosage des autres éléments : bitartrate de potasse, cendres, glycérine, et l'examen de la matière colorante.

Il faut cependant reconnaître que, depuis sa publication, la méthode officielle est devenue insuffisante pour déceler le mouillage et le vinage, par suite de l'habitude qu'ont prise les fraudeurs de présenter à l'expertise des vins en apparence conformes aux moyennes légales.

L'addition d'acide tartrique et citrique n'a pour but que de faire accepter des vins mouillés comme vins naturels. Il importe donc de tenir compte de ces éléments dans l'évaluation de l'acidité réelle d'un vin avant de lui appliquer le calcul de la règle-alcool acide et du rapport alcool-extrait.

Les dispositions toutes récentes de la loi du 5 août 1905, qui réglemente la fraude des vins, rendent cette question particulièrement intéressante.

Je crois donc utile de faire connaître les méthodes que j'emploie à ces déterminations depuis plus de cinq ans pour l'agrégé des vins.

L'acidité totale d'un vin comprend l'ensemble des acides organiques et minéraux que ce vin renferme, déduction faite des acides qui ne s'y rencontrent qu'exceptionnellement (tartrique, citrique), ou accidentellement (sulfureux, sulfurique et phosphorique). Il faut y joindre les acides volatils dont le dosage indique le degré d'acidification. L'analyse doit donc s'attacher à la détermination exacte de l'acidité totale réelle.

Acidité totale. On opère ce dosage sur 10 cc. de vin contenus

dans un gobelet de verre mince, bien transparent, maintenu au-dessus d'une feuille de papier blanc. On verse goutte à goutte la solution de soude normale décime jusqu'à l'apparition d'une teinte vert absinthe, facile à saisir, s'il s'agit d'un vin rouge, ou en s'aidant du papier de tournesol sensible, s'il s'agit d'un vin blanc. Au cas où le vin serait incomplètement fermenté, on opérerait la titration après l'avoir préalablement porté à l'ébullition dans le but de chasser l'acide carbonique qu'il pourrait contenir. On évalue en acide sulfurique SO^4H^2 par litre.

L'acidité des vins naturels varie de 3^{gr},5 à 6 gr. Elle est d'autant plus faible que le degré alcoolique est plus élevé.

Acidité volatile (1^{re} méthode). Dans un petit ballon d'une contenance de 125 cc. on verse 10 cc. de vin et 20 cc. d'eau distillée. On relie le ballon à un réfrigérant de Liebig et on distille rapidement 20 cc. que l'on recueille dans un vase gradué. On ajoute quelques gouttes de phénol phtaléine, et l'on titre à la soude normale-décime jusqu'à coloration rose persistante. On évalue en acide sulfurique.

Par ce procédé, on obtient que les 10/11 de l'acidité volatile du vin.

Le tableau suivant tient compte de cette différence et évite tout calcul.

Évaluation de l'acidité volatile.

		SO^4H^2 .			SO^4H^2 .
cc		^{gr}	cc		^{gr}
0,4 liq. NaOH 1/10 norm..		0,34	1,7 liq. NaHO 1/10 norm..		1,63
0,5	—	0,52	1,8	—	1,51
0,6	—	0,54	1,9	—	1,66
0,7	—	0,58	2,0	—	1,86
0,8	—	0,68	2,1	—	2,00
0,9	—	0,73	2,2	—	2,05
1,0	—	0,85	2,3	—	2,20
1,1	—	1,03	2,4	—	2,25
1,2	—	1,07	2,5	—	2,45
1,3	—	1,17	3,0	—	2,70
1,4	—	1,22	3,1	—	2,88
1,5	—	1,27	3,2	—	3,08
1,6	—	1,37	3,4	—	3,15

Acidité volatile (2^e méthode). — On introduit 50 cc. de vin dans un ballon de 200 cc. que l'on ferme par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous ; le premier livre passage à un tube de verre qui se rend jusqu'au fond du ballon, est étiré en une pointe fine et recourbée dans sa partie supérieure à angle obtus ; le second est

relié à un réfrigérant de Liebig. Comme récipient, on emploie une fiole de 300 cc. qui porte un trait marqué 200 cc. Les acides volatils sont distillés dans un courant de vapeur d'eau.

A cet effet, on relie au moyen d'un tube en caoutchouc, la partie supérieure du tube effilé avec un ballon muni d'un tube de sûreté et servant de générateur de vapeur.

Tout en faisant passer dans le ballon contenant le vin un courant de vapeur, on le chauffe de manière à ce que son contenu soit réduit au volume de 25 c., et on maintient ce volume en réglant, d'une manière appropriée, la flamme.

On arrête la distillation lorsque 200 cc. de liquide se sont condensés dans le récipient.

On ajoute quelques gouttes de phénol phtaléine et titre comme en 1.

Cette méthode donne la totalité des acides libres du vin. Cette quantité varie suivant l'âge. La limite maxima pour les vins de France sains, ne dépasse pas 0^{sr}, 70 par litre, exprimée en SO^4H^2 . La limite pour les vins d'Algérie et de Tunisie doit être portée à 1^{sr}, 60. Au-dessus de 2 gr. par litre les vins sont piqués.

Deux cas peuvent fausser les indications du procédé de dosage des acides volatils :

1° La présence de l'acide sulfureux dans les vins fortement méchés ou bisulfités ;

2° La désacétification par un alcali.

Il est donc nécessaire de tenir compte de l'influence perturbatrice de ces éléments.

A. Dosage de l'acide sulfureux libre et combiné. — Dans un ballon de 200 cc., on introduit 25 cc. d'une solution de potasse (exempte de nitrite) contenant par litre 56 gr. de KOH, et on y ajoute, au moyen d'une pipette, 50 cc. de vin, de manière que le bout de la pipette plonge dans la lessive. Après avoir mélangé les deux liquides, on abandonne le mélange à lui-même pendant 15 minutes. On ajoute ensuite au mélange 10 cc. d'acide sulfurique pur, préalablement étendu de 3 vol. d'eau, et quelques gouttes d'une solution d'amidon, et on titre le liquide avec la solution normale-décime d'iode, jusqu'à ce que la coloration bleue ne disparaisse plus pendant un certain temps, après quoi on agite quatre ou cinq fois.

Suivant des recherches récentes, une partie de l'acide SO^2 dans le vin, est combinée à des substances organiques, tandis que l'autre partie se trouve à l'état libre ou de bisulfite alcalin.

Si l'on voulait doser l'acide sulfureux libre, on opérerait sur

50 cc. de vin additionnés de 5 cc. acide sulfurique préalablement étendu de 3 vol. d'eau en présence de quelques gouttes de solution d'amidon et l'iode au 1/10 normal,

La dose maxima d'acide sulfureux pour les vins est de 0^{gr},200 par litre et de 0^{gr},400 pour les vins doux incomplètement fermentés. (On a préconisé l'emploi de l'acide sulfureux dans le traitement des vins mildiousés atteints des maladies de la casse et de la tourne.)

B. *Vins désacétifiés.* — Dans le cas où le vin aurait été désacétifié par un alcali, on mettrait en évidence cette fraude, en modifiant comme suit le procédé : à 10 c. de vin contenu dans le petit ballon, on ajouterait 20 c. d'acide sulfurique normal, et l'on procéderait à la distillation en recueillant 20 c. de liquide. La différence avec le premier dosage ferait connaître approximativement la quantité d'acide acétique saturé par l'alcali.

Dosage de l'acide tartrique libre et combiné. — Les vins naturels ne renferment pas normalement de l'acide tartrique libre, quelque soit leur degré d'acidité. Lorsque la quantité de cet acide sera supérieure à 1 gramme par litre, on pourra suspecter le vin d'avoir été intentionnellement additionné d'acide tartrique pour rehausser son acidité ou masquer un mouillage.

On arrivera à cette détermination par le procédé suivant :

On commencera par déterminer la quantité de bitartrate contenu dans le vin.

Bitartrate de potasse. — On évapore au bain-marie 100 cc. de vin jusqu'à réduction à 7 ou 8 gr. On laisse cristalliser pendant 24 heures dans un endroit frais. On décante l'eau mère, puis on lave les cristaux à quatre reprises différentes, avec 5 cc., chaque fois, d'alcool à 42°. On dissout les cristaux dans environ 50 cc. d'eau distillée bouillante et on titre à chaud avec la soude normale-décime et la phénol phtaléine comme indicateur.

Le nombre de centimètres cubes de soude employés $\times 0,188$ indique la quantité de bitartrate de potasse contenu dans un litre de vin.

Lorsqu'on a affaire à un vin plâtré au-dessus de 2 gr., ce procédé donne des résultats inexacts par suite de la précipitation du tartrate de calcium avec la crème de tartre. On opère alors comme suit :

On évapore 100 cc. de vin au bain-marie jusqu'à réduction à 1/10, et l'on abandonne le résidu pendant 24 heures dans un endroit frais après y avoir ajouté 25 cc. d'alcool à 42°. La crème de tartre

se précipite en même temps qu'un peu de tartrate de chaux, de sulfate de chaux et de sulfate de potasse neutre. On filtre, on lave avec de l'alcool à 42°, on dissout dans l'eau bouillante et titre à chaud avec la soude normale-décime.

Acide tartrique libre. — A 100 cc. de vin (plâtré ou non plâtré) on ajoute 2 cc. d'acide acétique glacial, 5 gouttes d'une solution à 20 0 0 d'acétate de potasse et 15 gr. de chlorure de potassium pulvérisé. On favorise la dissolution du sel en agitant le mélange, et on ajoute ensuite 15 cc. d'alcool à 94°. Après avoir favorisé la précipitation du tartre en frottant légèrement une baguette de verre contre la paroi du verre. On abandonne à lui-même le mélange pendant 12 heures à la tempér. ordinaire et on sépare, par le filtre, le précipité cristallin de bitartrate de potasse. Celui-ci est recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool à 42°, transvasé dans une capsule contenant environ 50 cc. d'eau distillée bouillante et on titre à la soude normale-décime.

Si le vin ne renferme pas d'acide tartrique libre, la quantité de bitartrate de potasse sera donnée exactement par l'une et l'autre méthode. Dans le cas d'une addition de cet acide, la quantité de bitartrate dosée par la deuxième méthode sera proportionnelle au poids de l'acide tartrique ajouté.

Premier exemple. — Soit un vin ayant donné à l'analyse :

Alcool 0/0 en volume.....	8°,7	
Acidité totale, exprimée en SO^4H^2	4 ^{gr} ,60	par litre.
Bitartrate de potasse, dosé en 1.....	2 ^{gr} ,63	—
— dosé en 2.....	3 ^{gr} ,90	—

La différence ($3^{\text{gr}},90 - 2^{\text{gr}},63 = 1^{\text{gr}},27$) indique la quantité excédente d'acide tartrique en bitartrate de potasse.

Sachant que 188 de bitartrate de potasse correspondent à 150 d'acide tartrique, on aura :

$$\frac{188}{150} = \frac{1,27}{2} x = 1,013 \text{ acide tartrique libre,}$$

et comme 150 d'acide tartrique équivalent à 49 d'acide sulfurique, on aura la quantité correspondante de cet acide par la proportion :

$$\frac{1,013}{y} = \frac{150}{49} y = 0^{\text{gr}},33 \text{ par litre,}$$

exprimée en acidité totale.

On se trouve donc en présence d'un vin dont l'acidité totale réelle = 4^{gr},27 et dont la somme alcool-acide = 12,97 est encore supérieure à 12,5.

Conclusion : Vin additionné d'acide tartrique et dont la somme alcool-acide est néanmoins supérieure à 12,5 (non mouillé).

Deuxième exemple. — Soit un vin ayant donné à l'analyse :

1 ^o Alcool 0/0 en volume.....	7 ^o
2 ^o Acidité totale, exprimée en SO ⁴ H ² ...	5 ^{gr} ,68 par litre.
3 ^o Acidité réelle.....	4 ^{gr} ,38 —
4 ^o Acide tartrique libre.....	4 ^{gr} ,00 —

on aura, en appliquant le raisonnement ci-dessus :

$$\text{Somme alcool-acide } (7^{\circ} + 4,38 = 11,38).$$

Conclusion :

Vin dont la somme alcool-acide est inférieure à 12,5

Vin mouillé, renfermant en outre une quantité anormale d'acide tartrique.

Acide citrique. — Les vins naturels ne renfermeraient, d'après G. Denigès, que des traces d'acide citrique (5 à 6 centigrammes par litre en moyenne). Cet acide est ajouté fréquemment aux vins blancs pour assurer leur limpidité et éviter la précipitation de la crème de tartre à la dose de 0^{gr},3 à 0^{gr},5 par litre.

Son emploi s'est moins généralisé que celui de l'acide tartrique pour masquer le mouillage parce qu'il communique aux vins une saveur acerbe très prononcée. Néanmoins, sa recherche devra toujours être pratiquée par le procédé de Denigès qui donne de très bons résultats (*Annales de chimie analytique*, 15 mai 1898, p. 164).

Autres éléments à doser. — On dose le sulfate de potasse, le sucre réducteur, la glycérine, par les méthodes connues.

Le poids des cendres se détermine sur 25 cc. de vin préalablement amené à l'état d'extrait sec. On incinère au rouge sombre de manière à éviter la volatilisation des chlorures. On active l'incinération en humectant la masse charbonneuse de quelques gouttes d'eau distillée. Le poids des cendres dans les vins naturels, non plâtrés, varie de 2 à 4 grammes par litre, et leur alcalinité, exprimée en bitartrate de potasse, est toujours supérieure au poids du bitartrate de potasse contenu dans le vin. Il n'y a d'exception que

pour les vins de sucre ou de deuxième cuvée. Les cendres de ces vins sont facilement fusibles, et leur degré d'alcalinité correspond presque toujours à la quantité de bitartrate contenue dans le vin. Si donc l'analyse décèle une alcalinité équivalente au poids du bitartrate et un poids d'acide tartrique supérieur à 1 gr., si, en outre, on constate la présence d'une quantité d'acide citrique supérieure à 1/2 gr. par litre, on peut en inférer qu'on se trouve en présence d'un vin de sucre ou de deuxième cuvée.

Par contre, une alcalinité anormale et un poids de cendres élevé, doit faire suspecter la désacétification par un alcali. On mettra en évidence cette fraude par le dosage de l'acidité volatile en présence de l'acide sulfurique.

Les vins atteints des maladies de la casse et de la tourne, donnent également des cendres fortement carbonatées avec disparition à peu près complète de la crème de tartre, ce qui permet de les différencier des vins désacétifiés par un alcali.

L'alcalinité s'évalue en traitant les cendres par un excès d'acide sulfurique au 1/10^e normal (10 à 20 cc.) et en titrant à chaud en présence de quelques gouttes de tournesol par la liqueur de soude correspondante. On évalue en carbonate de potasse et en bitartrate de potasse.

Quelques oenologues ont objecté que l'application de la règle alcool-acide pouvait faire suspecter de mouillage des vins naturels dont la somme alcool-acide est inférieure à 12,5 ?

J'ai hâte d'ajouter, en réponse à cette objection, que de semblables vins ne sont guère consommés en nature à cause de leur manque de qualité et de conservation. Dans l'Hérault et le Gard, les vins d'Aramons de plaines titrant 7 à 8° d'alcool, sont recherchés par les fabricants de vermouths, qui les utilisent, après décoloration au noir, au lieu et place des vins blancs.

N° 29. — Nouvelles bases d'appréciation dans les calculs d'analyse des vins. Evaluation du mouillage, sucrage et vinage (suite). Dosage du sucre dans les vins de vendange incomplètement fermentés et les vins de liqueur ; par M. Maxime CARI-MANTRAND.

D'après les instructions de la circulaire officielle, le poids de l'extrait sec à 100° d'un vin de vendange plâtré ou renfermant du sucre au-delà de 2 gr. par litre, doit être corrigé, pour l'évalua-

tion de son rapport alcool-extrait et de la somme alcool-acide, du poids du sucre et du sulfate de potasse trouvés à l'analyse, moins 1 gr. Pour les vins renfermant une notable proportion de sucre, il faut avoir soin de diluer le vin de façon à ne pas avoir plus de 25 à 30 gr. par litre d'extrait sec, afin de rendre les résultats comparables. Dans les vins incomplètement fermentés et dans les vins de liqueur, renfermant une quantité de sucre de beaucoup supérieure au poids de l'extrait sec, la détermination rigoureuse de cet élément est souvent une cause d'incertitude par suite de la modification qu'éprouve le sucre au contact des acides du vin(1). Aussi, est-il préférable de calculer la surforce alcoolique de ces vins en transformant en sucre la proportion d'alcool; et en y ajoutant la teneur en matières réductrices et en saccharose, si l'on a constaté la présence du sucre cristallisable. Si la somme est supérieure à 325 gr. de sucre par litre, on en déduira la surforce alcoolique en admettant que 17 gr. de sucre = 1° d'alcool.

Lorsque dans un vin, la quantité de sucre, évaluée en glucose, est supérieure à 5 gr. par litre, il y a intérêt à déterminer la nature du sucre afin de pouvoir conclure si l'on se trouve en présence d'un vin incomplètement fermenté, ou d'un vin sec édulcoré, soit pour augmenter le poids de l'extrait sec, ou lui communiquer un bouquet particulier rappelant celui du vin naturel qu'il a pour but d'imiter.

Dans toute fermentation vinique d'au moins 1 degré gleucométrique, correspondant à 22 gr. de sucre par litre pour un moût abaissé de 10 à 9°, l'examen polarimétrique de ce moût en cours de fermentation, accusera une déviation à gauche d'autant plus élevée que la fermentation sera plus avancée, par suite de la transformation en alcool du sucre le plus fermentescible (glucose). En conséquence, dans les vins dont la fermentation est incomplète, le sucre non transformé est constitué presque uniquement de lévulose. Au contraire, les vins secs additionnés de moût de raisin, présenteront à l'examen optique une déviation à gauche *constante*, quelle que soit leur nature. Cette déviation a été trouvée égale = — 32° du saccharimètre Laurent pour le poids de 16^{gr},29 de sucre de raisin considéré comme sucre interverti (pouvoir rotatoire = — 21°,16 à 15°) sous le volume de 100 cc., dans les moûts de raisins blancs vinés à 15°, et à = — 32 à 35°, pour les moûts de raisins noirs, également vinés à 15°.

(1) A la température de 100°.

Un exemple appliqué à l'analyse de deux vins de liqueur, en apparence similaires, fera ressortir cette divergence :

N° 1. *Vin rouge* (Alicante).

Degré alcoolique.....	15°,5
Extrait sec à 100° (réduit).....	38 ^{gr} ,60 ‰
Sucre réducteur.....	88 ^{gr} ,20
Déviati on saccharimétrique	= — 80°

N° 2. *Vin d'imitation* (Banyuls).

Degré alcoolique.....	16°
Extrait sec à 100° (réduit).....	29 ^{gr} ,50 ‰
Sucre réducteur.....	116 ^{gr} ,00
Déviati on saccharimétrique	= — 32°

Dans le premier cas, l'analyse décèle un vin de vendange naturel, incomplètement fermenté et alcoolisé; dans le second cas elle indique un vin alcoolique et sucré. Différence saccharimétrique : $80^\circ - 32^\circ = 48^\circ$.

Voici, d'ailleurs, à titre de renseignement, les formules les plus suivies pour la préparation de certains vins d'imitation employés à la fabrication des apéritifs, vermouths, et comme bonificateurs des vins ordinaires :

Type *Vin de Banyuls*.

Mistelle rouge (Espagne ou Algérie) à 15°...	17 ‰
Vin rouge (Espagne ou Roussillon) à 15°....	23
Mistelle blanche à 15°.....	35
Vin blanc sec à 15°.....	25

Vin blanc doux pour vermouth.

Vin blanc sec de.....	70 à 75 ‰
Mistelle blanche de.....	16 à 19
Alcool 92°-94° de.....	5 à 6

La dégustation est quelquefois impuissante à distinguer les vins d'imitation des vins naturels; l'ensemble des éléments constitutifs déterminés à l'analyse (extrait sec, acidité totale et volatile, tartre, glycérine, etc.) offre peu de garantie; seul, l'examen polarimétrique pratiqué dans les conditions que je vais indiquer, permet de formuler une appréciation à peu près certaine dans la majorité des cas. Je crois donc utile de faire connaître ma méthode qui présente l'avantage d'être simple et expéditive lorsqu'il s'agit d'analyses commerciales pour lesquelles le chimiste ne saurait consacrer beaucoup de temps. Elle est basée sur le dosage du

sucré, avant et après inversion, au moyen de la liqueur de Fehling, et sur l'examen saccharimétrique du vin *comparativement à une solution titrée de moût de raisin viné à 15°*, préparée à l'aide des procédés en usage dans la pratique vinicole.

Préparation des moûts de raisin frais mûlés à l'alcool.

J'ai dit que les moûts de raisins, mutés à l'alcool, constituaient les mistelles, bases de tous les apéritifs et vins d'imitation les plus courants. Ces moûts alcooliques sont préparés en France, et principalement en Algérie, Espagne, Grèce et Turquie, de la manière suivante :

On choisit les raisins cueillis après complète maturité. On exprime les grains, séparés de la grappe, au-dessus d'un tamis pour en séparer la pulpe. Celle-ci est fortement pressée. Le jus trouble est recueilli en fûts méchés, ou est additionné de 50 gr. par hectolitre de bisulfite de potasse préalablement dissous. On laisse le moût s'éclaircir de lui-même, ce qui demande quelques jours. Après clarification, on soutire le jus clair dans de nouveaux fûts ou en foudres. La lie pressée, on réunit le jus au premier, et le tout est ensuite viné à 15° par addition d'alcool à 92-94°. La conservation est assurée pour une durée presque illimitée.

Pour préparer les mistelles rouges, on met en contact immédiat le raisin foulé avec l'alcool (17 litres d'alcool à 92-94° par hectolitre de moût). Au bout de 15 jours de macération, la matière colorante de la grappe est entièrement dissoute. On exprime le tout, et on obtient une mistelle d'autant peu colorée que le raisin employé à l'opération était lui-même coloré. Lorsqu'on substitue, pour le vinage, l'alcool de vin à 83° à l'alcool ordinaire, on obtient par vieillissement en fûts des vins de liqueur très estimés. Ceux vinés au 3/6 d'industrie sont immédiatement utilisables; ce sont les plus employés.

Il est facile, à l'époque des vendanges, de préparer au laboratoire des moûts vinés à 15° d'après cette formule. On choisira pour cette préparation de beaux raisins de table (muscats, claires, chasselas).

Dosage du sucre dans les mistelles et les vins de liqueur.

Pour ce dosage, on prélève un volume de vin proportionnel à sa richesse en sucre. On utilisera pour cette évaluation le degré den-

simétrique du moût privé d'alcool, ou résidu de la distillation :
Exemple. Mistelle de 15° sur 9° B. de liqueur.

Volume du vin, avant distillation.....	200 ^{cc}
Degré alcoolique (alcool 0/0 en vol.)....	15°
Volume du moût avant vinage.....	185 ^{cc}
Degré Baumé du moût privé d'alcool....	14° B.

On s'arrangera de manière à verser de 15 à 20 cc. de liqueur sucrée pour décolorer 10 cc. de liqueur de Fehling. Après décoloration par le sous-acétate de plomb, on étend à un litre, on filtre, et on dose le sucre par réduction de 10 cc. de liq. de Fehling. On exprime en glucose. Si l'on a constaté la présence du sucre de canne, on pratiquera l'inversion sur le même volume de vin au moyen de 2 cc. d'acide chlorhydrique. Après refroidissement du liquide, on transvase dans le ballon de 1 litre. On sature l'acide par quelques gouttes de lessive de potasse ou de soude. On décoloré par le sous-acétate de plomb, complète au litre, et titre comme précédemment. La différence avec le premier dosage indiquera la quantité de sucre cristallisable contenue dans le vin (105 de glucose = 100 de saccharose) (Le relèvement de la richesse en sucre des moûts entrant dans la préparation des vins dits d'imitation est concédé par la circulaire n° 273 du 14 avril 1898 des contributions indirectes).

La quantité de sucre contenu dans le vin étant connue, on procède à l'examen optique, sur le vin lui-même s'il est exempt de sucre cristallisable; après inversion dans le cas contraire.

Dans la pratique 3 cas peuvent se présenter :

1^{er} CAS. Vins de liqueur ou mistelles exempts de sucre cristallisable.

On prélève la quantité de vin correspondant en volume au poids de 16^{gr},29 de sucre dosé à la liq. de Fehling. On transvase dans un ballon jaugé de 100 cc. ou de 200 cc. Si la quantité de sucre est inférieure à 100 gr. par litre, et après décoloration au sous-acétate de plomb, on polarise en tenant compte de la température du liquide. Dans tous les moûts de raisins vinifiés en blanc mutés à 15°, quelle que soit leur origine, y compris ceux de raisins secs importés de Grèce sous le nom de muscats, le degré saccharimétrique pour le poids de 16^{gr},29 de sucre de raisin a été trouvé égal à — 32° à la température de 15°. Pour les vins et mistelles de

raisins noirs mutés à l'alcool à 15°, l'écart varie de — 32° à — 35° probablement à cause des principes extractifs de la grappe passés en dissolution dans l'alcool en même temps que la matière colorante.

Cette concordance dans les résultats a été vérifiée sur un grand nombre d'échantillons de vins de liqueur et de mistelles importées de l'étranger à Cette et analysés à leur arrivée. Le coupage de ces vins avec des vins secs présente la même concordance à l'observation saccharimétrique.

2^e CAS. *Vins de liqueur ou mistelles renfermant du sucre.*

On prélève la quantité de vin correspondant au poids de 16^{gr},29 de sucre dont on fait un volume de 100 ou 200 cc. après décoloration au sous-acétate de plomb. On prélève du liquide un volume de 50 ou 100 cc. égale à 8^{gr},145 de sucre, on intervertit par chauffage à 70° avec 2 cc. d'acide chlorhydrique pur, et après refroidissement, on polarise au tube de 200 mm. doublé de verre, absolument comme s'il s'agissait d'un sucre ou d'une mélasse. Le pouvoir rotatoire du sucre interverti et celui du sucre de raisin étant le même, on aura le degré exact à simple lecture si celle-ci est faite à la température de 15°. . . Dans ces conditions, tout vin dont le pouvoir rotatoire sera supérieur à — 35° devra être considéré comme ayant subi un commencement de fermentation avant l'achèvement de sa fermentation, ou après vinage.

3^e CAS. *Vins incomplètement fermentés. Vins doux.*

Dans les vins de cette nature, la quantité de sucre n'étant jamais supérieure à celle du poids de l'extrait sec, on opérera la polarisation après dosage du sucre à la liqueur de Fehling sur le vin lui-même, après décoloration au sous-acétate de plomb. On note le degré observé et on ramène par le calcul la déviation à celle correspondant au poids de 16^{gr},29.

Soit un vin de 7°,6 renfermant par litre 25^{gr},26 de sucre de raisin avec une déviation saccharimétrique de — 14°,85 pour 100 cc. sous 200 mm. à 15°. On aura, en ramenant à la prise d'essai de 16^{gr},29, une déviation de — 95°,5. S'il est nécessaire de faire subir la correction due à la température, on emploiera la formule : $100 + 0,7 (t - 15)$.

Remarque. — La distinction entre les vins de liqueur proprement dits et ceux obtenus par mélange de vins secs à des prépa-

rations alcooliques sucrées, présente un intérêt au point de vue fiscal. Les vins de liqueur préparés exclusivement sans addition d'alcool, par la fermentation incomplète du moût, circulent en acquittant un droit de 1 fr. 50 par hectolitre comme vins ordinaires. Ceux, au contraire, préparés au moyen des mistelles, n'acquittent que le demi droit sur les 15 premiers degrés lorsqu'ils sont pris en charge par la régie pour la fabrication des vermouths et des vins de liqueur. Dans tout autre cas, ils sont passibles du droit plein de l'alcool sur leur force alcoolique totale (loi du 15 mars 1902).

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

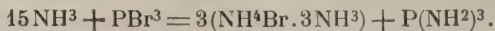
Densité de l'oxyde azotique ; poids atomique de l'azote ; Philippe A. GUYE et Ch. DAVILA (*C. R.*, t. 141, p. 826 ; 20.11.1905). — L'oxyde azotique NO employé à ces recherches a été préparé par trois procédés différents : 1° décomposition par le mercure de la solution sulfurique de nitrite ou nitrate de soude ; 2° réduction de l'acide nitrique ou du nitrite de soude par le sulfate ferreux ; 3° décomposition, en solution étendue, du nitrite de soude par l'acide sulfurique. Le gaz est purifié par un traitement à l'acide sulfurique concentré, desséché complètement sur l'anhydride phosphorique et enfin solidifié à la température de l'air liquide et séparé, par quelques rectifications, des dernières impuretés. La densité a été déterminée par pesée du gaz dans un ballon jaugé avec contre poids de même volume. Le poids du litre normal a été trouvé de 1.3402 (moyenne arithmétique de 14 déterminations) ce qui conduit, pour la densité par rapport à l'air, à la valeur 1.0367.

Du rapport des densités des gaz NO et O² on déduit pour l'azote un poids atomique compris entre 14.006 et 14.010. Ce résultat est une confirmation du nombre 14.009 comme valeur la plus probable du poids atomique de l'azote.

R. MAPQUIS.

Action du gaz ammoniac sur le tribromure et le triiodure de phosphore ; C. HUGOT (*C. R.*, t. 141, p. 1235 ; 26.12.1905). — Dans l'action de NH³ sur PBr³ à -70° il se forme, en même temps que du tribromure d'ammonium ammoniacal, un corps jaune qui

est l'*amidure de phosphore* $P(NH^2)^3$. La réaction est exprimée par la formule :



Cet amidure est peu stable, abandonné à -25° il devient grisâtre. A 0° il devient brun et perd de l'ammoniac. Le composé restant est l'*imidure de phosphore* $P^2(NH)^3$. Cet imidure est décomposé par la chaleur en perdant de l'ammoniac. Entre 250° et 300° , il donne un corps rougeâtre qui, à son tour, se décompose partiellement au rouge sombre en phosphore et azote.

Dans l'action de NH^3 sur le triiodure de phosphore, il se forme aussi de l'amidure, mais il reste soluble dans l'iodure d'ammonium ammoniacal. Cette solution se décomp. lentement et laisse précipiter l'imidure, moins soluble.

R. MARQUIS.

Sur le diagramme d'équilibre des alliages fer-carbone; Georges CHARPY (*C. R.*, t. 141, p. 948; 4.12.1905). — L'auteur s'est proposé de déterminer le mécanisme de la solidification des alliages fer-carbone.

La séparation du graphite dans de tels alliages, amenés à l'état liquide et refroidis très lentement, n'a pu être observée que pour des teneurs en carbone supérieures à 2 0/0 (les éléments tels que Si et Mn, n'existant qu'à l'état de traces).

Dans les alliages de 2 à 4 0/0 de C, on obtient facilement la séparation du graphite à la condition que le refroidissement soit très lent, au moins jusqu'à la fin de la solidification. Ainsi une fonte à 2.9 0/0 de C, refroidie lentement, a fourni 2.21 0/0 de graphite. Si on la refroidit brusquement lorsque la temp. est arrivée vers 1100° , le produit final ne contient plus que 0.95 0/0 de graphite. Si on refroidit brusquement dès le début, en coulant dans une lingotière métallique, on ne trouve plus trace de graphite.

L'examen microscopique des produits obtenus semble indiquer que, dans tous les cas, il s'est séparé au commencement de la solidification des cristaux mixtes qui se sont développés graduellement jusqu'à ce que se produise la solidification d'un mélange eutectique formé, dans le cas de la fonte blanche, de cristaux mixtes et de cémentite; dans le cas de la fonte grise, de cristaux mixtes et de graphite. Le refroidissement continuant lentement, les cristaux mixtes se dédoublent graduellement en laissant séparer soit de la cémentite soit du graphite, et ceux qui subsistent encore à 700° se résolvent alors en perlite.

L'auteur fixe à 1150° environ le point de solidification de l'eutec-

tique cémentite-cristaux mixtes et à 10-15° plus haut celui de l'eutectique graphite-cristaux mixtes. Suivant les conditions du refroidissement et en particulier suivant la vitesse, on obtient la solidification de l'un ou l'autre de ces eutectiques, mais non des deux successivement.

L'auteur s'appuie sur ces observations et sur d'autres antérieures, pour modifier le diagramme de M. Bakhuis-Roozeboom représentant les équilibres des systèmes fer-carbone. R. MARQUIS.

Sur les bromoborates de calcium ; L. OUVRARD (*C. R.*, t. 141, p. 1022; 11.12.1905). — En fondant 1 mol. d'anhydride borique avec 2 mol. de CaBr^2 , on obtient, après refroidissement lent et traitement par l'eau froide, un bromoborate en aiguilles ou en prismes à extinctions longitudinales, à peine attaquables par l'eau chaude ou l'ac. acétique très étendu, mais sol. dans les acides forts même dilués. Ce bromoborate a pour formule $5\text{B}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}, \text{CaBr}^2$.

Si l'on augmente la quantité de chaux jusqu'à 1 mol., on isole des octaèdres transparents, isolés ou empilés en arborescences, agissant à peine sur la lumière polarisée, peu altérables par l'eau, mais très sol. dans l'ac. acétique étendu. Ces octaèdres ont la formule $3\text{B}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}, \text{CaBr}^2$. Si la dose de chaux atteint 2 mol. pour une de B^2O^3 , la proportion de bromure restant constante, on n'obtient que du borate basique $\text{B}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}$. Mais si on augmente alors la quantité de CaBr^2 jusqu'à 6 ou 8 mol., on retombe sur le bromoborate précédent.

Enfin, avec 3 mol. de CaO , on obtient le borate tribasique $\text{B}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}$. Il ne se forme pas de bromoborate analogue au chloroborate $\text{B}^2\text{O}^3, 3\text{CaO}, \text{CaCl}^2$.

Quelques essais, en vue d'obtenir des iodoborates, n'ont pas donné de résultat. R. MARQUIS.

Sur la réduction des oxydes et sur un nouveau mode de préparation par l'aluminium du composé binaire SiMn^2 ; Em. VIGOUROUX (*C. R.*, t. 141, p. 722; 6.11.1905). — En ce qui concerne la préparation des métaux par le procédé aluminothermique, l'auteur indique que, toutes choses égales d'ailleurs, l'oxyde du métal à obtenir doit être choisi d'un ordre d'autant plus élevé que la quantité de chaleur nécessaire à la fusion est plus grande.

Il a, d'autre part, obtenu, en réduisant par l'aluminium un mélange de silice et d'oxyde brun de manganèse, le siliciure SiMn^2 cristallisé, attaquant à chaud par HCl et NO^3H avec formation de silice. R. MARQUIS.

Action du chlorure de silicium sur le fer ; Em. VIGOUROUX (*C. R.*, t. **141**, p. 828 ; 20.11.1905). — La décomposition du chlorure de silicium par le fer s'effectue avant le rouge. Elle est intégrale, c'est-à-dire qu'elle a lieu sans formation de chlorure inférieur de silicium. Le silicium naissant provenant de cette décomposition se combine en totalité avec le fer pour tendre vers l'alliage à 20 0/0 de Si. Cette limite correspond au siliciure Fe^2Si . La réaction peut donc être exprimée par la formule $\text{SiCl}_4 + 4\text{Fe} = \text{SiFe}_2 + 2\text{FeCl}_2$.

R. MARQUIS.

BIBLIOGRAPHIE

Cours de chimie organique, par MM. Armand GAUTIER et Marcel DELÉPINE (3^e édition). Masson, éditeur, 1906.

L'accueil fait par le public scientifique aux deux précédentes éditions de cet ouvrage est un garant que cette 3^e édition sera aussi bien acceptée par les chimistes, et la collaboration de M. Marcel Delépine est elle-même un gage de succès.

Les auteurs ont essayé de réunir dans ces 800 pages tout ce qu'on doit savoir aujourd'hui en chimie organique comme faits fondamentaux, méthodes, théories, applications importantes, historique même, lorsqu'il s'agit de montrer l'évolution des idées et des découvertes.

Parmi les additions ou modifications principales qu'on trouvera dans cette troisième édition, nous signalerons particulièrement les chapitres relatifs à la stéréochimie, avec mécanisme des isoméries physiques et géométriques ; aux composés organométalliques et organométalloïdiques ; à la représentation de la constitution des pentoses et des hexoses pour laquelle on trouvera dans ce livre un nouveau mode très simple de notation ; aux composés cyclométhyléniques et à leurs rapports avec les térébènes, camphènes, campols et essences naturelles ; aux corps à noyaux cycliques et à chaînes hétérogènes ; aux dérivés puriques ; enfin aux méthodes de synthèse des corps organiques et plus particulièrement des alcaloïdes naturels. Pour chacun d'eux l'ouvrage résume tout ce qui a été fait à ce jour pour arriver à les reproduire artificiellement.

Chimie des composés alicycliques (Chemie der alicyklischen Verbindungen), par **M. Ossian ASCHAN**, professeur à l'Université d'Helsingfors (Russie), de 1163 pages avec 4 figures. Editeur, Fr. Vieweg et fils, à Brunswick (Allemagne).

L'aspect quelque peu effrayant de ce volumineux ouvrage rebu-tera certainement au premier abord maint chimiste que ses recherches personnelles continuent dans la série grasse ou la série aromatique. Il faut cependant reconnaître qu'un examen plus approfondi amènera bien vite le lecteur à lui trouver un très grand intérêt.

Cet ouvrage est une monographie des combinaisons alicycliques, c'est-à-dire de tous les composés qui renferment une chaîne fermée d'atomes de carbone et qui n'appartiennent pas à la série aromatique. Il est divisé en 2 parties très inégales, dont la seconde est en somme un véritable dictionnaire qu'on peut se dispenser de lire, mais auquel on aura recours chaque fois qu'il s'agira de se mettre au courant des propriétés ou des procédés de synthèse d'un composé alicyclique quelconque.

La première partie, à mon avis la plus intéressante, sinon la plus utile, est consacrée à une étude générale de cette classe de corps. Le chapitre I, très court, est réservé à des définitions, à l'énumération des noyaux et à leur nomenclature.

Dans le chapitre II, nous rencontrons d'abord une étude historique qui se transforme peu à peu en une étude critique des principales phases qui caractérisent le développement de la théorie des noyaux. C'est ainsi, qu'après nous avoir parlé de la térébenthine de Dioscoride, de Pline et de Libavius, après avoir mentionné les synthèses générales de MM. Berthelot et von Baeyer, l'auteur consacre un certain nombre de paragraphes à des questions d'intérêt primordial, qui, tout en ayant trait à des composés alicycliques, intéressent néanmoins les fondements de la Chimie organique.

Ainsi, M. Aschan nous parle successivement des synthèses de M. Perkin, de la théorie des tensions et des acides hydrophthaliques de M. von Baeyer, des synthèses de M. Buchner au moyen de l'éther diazo-acétique, du groupe des naphènes étudiés par les chimistes russes; ensuite, il arrive au groupe du camphre et des terpènes, et il nous donne à propos de chaque composé important l'histoire complète de l'établissement de sa constitution; l'étude du cyclocitral et des ionones termine ce chapitre dont on ne peut trop recommander la lecture.

Le chapitre III est consacré à l'examen des propriétés chimiques

émanant des noyaux ; M. Aschan étudie la stabilité de ces dernières, leurs transformations réciproques et leur passage par diverses méthodes aux corps à chaîne ouverte.

Le chapitre IV s'occupe des propriétés physiques et même organoleptiques ; on y trouvera des considérations théoriques fort intéressantes.

Enfin, le dernier chapitre de la 1^{re} partie est consacré à la stéréochimie des composés alicycliques ; l'isomérisation des noyaux, leur tension, l'influence des doubles liaisons, et les isomérisations réciproques sont traitées d'une façon complète.

La 2^e partie de l'ouvrage de M. Aschan constitue comme nous l'avons dit, un dictionnaire des composés de la série. Ceux-ci sont classés bien entendu dans l'ordre de grandeur croissante des noyaux. Cette partie descriptive est précédée d'une revue des modes de synthèse des carbures et de leurs dérivés. A ce propos, nous nous permettons de remarquer que la méthode de MM. Sabatier et Senderens n'a peut-être pas été traitée avec tous les honneurs qu'elle mérite, probablement parce que l'auteur n'a pas eu l'occasion de l'utiliser et de se rendre compte de sa valeur pratique.

Un second petit reproche que nous ferons à M. Aschan est d'avoir voulu être sinon trop complet, du moins un peu trop systématique dans le chapitre qui traite des méthodes générales de synthèses. Peut-être eût-il mieux valu diviser de suite les composés alicycliques en plusieurs groupes et étudier séparément les hydro-naphtylamines, par exemple, ainsi que d'autres corps, auxquels les méthodes générales de préparation des naphènes ne s'appliquent pas. Mais ces deux petites critiques n'enlèvent pas une parcelle de sa valeur à l'ouvrage de M. Aschan qui constituera un monument d'érudition et de science dans la série si intéressante de ces composés alicycliques.

Nous ajouterons en terminant que la lecture de ce livre est facilitée grandement par un sommaire placé en tête et par une table des matières alphabétique placée à la fin du volume. Enfin, la bibliographie a été faite d'une façon extrêmement sérieuse puisqu'on rencontre environ 5,000 renvois aux mémoires originaux.

P. FREUNDLER.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 FÉVRIER 1906.

Présidence de M. A. GAUTIER, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. JAVAL (Fernand), licencié ès sciences, 58, rue La Boétie.

Sont nommés membres non résidents :

M. HACKSPILL, 10, rue de Clagny, à Versailles;

M. OBDULIO FERNANDEZ Y RODRIGUEZ, professeur auxiliaire de l'Université centrale, Montera, 10 (Laboratorio), à Madrid;

M. KOETSCHET, directeur scientifique de la Société chimique des usines du Rhône (Lyon).

Est proposé pour être membre résident :

M. BRACHIN (C.), docteur en pharmacie, 22, rue de Reuilly, à Rosny-sous-Bois, présenté par MM. MOUREU et BÉHAL.

Est proposé pour être membre non résident :

M. BOUDET, chimiste, à Fumel (Lot-et-Garonne), présenté par MM. SABATIER et MAILHE.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert;

Les procès-verbaux des séances de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux;

Table générale des matières de 1850 à 1900 de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux;

Observations pluviométriques et thermométriques, de Rayet.

M. PELLETIER (Michel), rue Sainte-Catherine, à Lyon, a déposé deux plis cachetés à la date du 22 février 1906.

M. BOUVEAULT, a déposé un pli cacheté à la date du 24 février 1906.

M. COPAUX décrit la préparation et les propriétés générales de l'acide silicomolybdique et des silicomolybdates. Il a déterminé la composition et la forme cristalline d'environ 25 de ces sels; les résultats obtenus montrent l'extrême analogie des acides silicomolybdique et silicotungstique, et notamment la relation qui existe entre la valeur d'un oxyde et l'hydratation du silicomolybdate ou du silicotungstate correspondant.

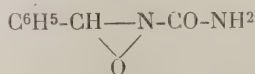
M. FRENKEL entretient la Société de ses recherches *sur le dosage de petites quantités d'ammoniaque en présence d'urée*.

M. BINET DU JASSONNEIX expose ses recherches *sur la réduction de l'oxyde de thorium par le bore*.

M. BRISSEMORET a préparé des combinaisons de la caféine, de la théobromine et de la théophylline avec les acides salicylique, protocatéchique et gallique. Entre autres, le salicylate de caféine se combine à la soude pour donner le sel décrit par Tanret. L'acide benzoïque ne se combine pas.

D'autre part, la glyoxaline et la 2-méthylglyoxaline donnent des résultats analogues. Il est donc naturel de croire que la formation de sels cristallisés avec les acides-phénols appartient au noyau glyoxalique des alcaloïdes considérés.

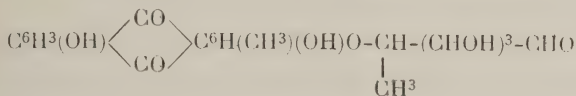
M. CONDUCHÉ a préparé à partir de l'oxyurée des dérivés avec les aldéhydes. En particulier l'aldéhyde benzylique donne un composé de formule développée :



par action de l'acide chlorhydrique, ce composé se détruit en donnant, outre CO^2 et NH^4Cl , du benzonitrile, ou du chlorhydrate de benzamide suivant que l'on opère en solution aqueuse ou alcool. La potasse aqueuse ou alcoolique le décompose en cyanate de potassium et benzaldoxime- α . L'eau à des températures supérieures à 100° donne un mélange de nitrile, d'amide, d'oxime- α et d'urée outre un dégagement de CO^2 . L'amalgame d'Al le transforme en

benzylurée. La réaction a été étendue avec de bons rendements à d'autres aldéhydes et peut servir pour l'identification de ces composés. Ces recherches seront continuées.

M. E. LÉGER rappelle qu'il a proposé [*Soc. Chim.*, (3) t. 27, p. 1224] de représenter la barbaloïne par la formule $C^{21}H^{20}O^9$ soit :



MM. Jowett et Potter ayant contesté l'exactitude de cette formule (*Chemical Society* juin 1905 p. 878) à laquelle ils prêtèrent la formule de Tilden : $C^{16}H^{15}O^7$, M. Léger fait observer que, dans cette dernière hypothèse, le dérivé chloré de la barbaloïne serait $C^{16}H^{15}Cl^3O^7$. Or, M. Léger a obtenu dans l'action de Na^2O^2 sur la barbaloïne la trioxyméthylantraquinone $C^{15}H^{10}O^5$ (méthylisoxychrysazine ou aloémodine) et, dans l'action du même réactif sur la chlorobarbaloïne, le corps $C^{15}H^6Cl^4O^5$.

Si la formule $C^{16}H^{15}Cl^3O^7$ était exacte, c'est le corps $C^{15}H^7Cl^3O^5$ qui aurait dû se produire ; de plus, la formule $C^{16}H^{18}O^7$, dans laquelle 15 atomes de carbone sont employés à la formation du noyau méthylantraquinone, ne saurait expliquer l'existence du pouvoir rotatoire dans la barbaloïne, pas plus que la formation d'un sucre dans le dédoublement de la même aloïne.

Ce sucre, que M. Léger nomme aloïnose, se produit en quantité non négligeable dans l'action prolongée (2 ans au moins) à froid de l'alcool ou de l'eau sur la barbaloïne. MM. Jowett et Potter n'ayant pu obtenir les résultats annoncés par M. Léger, résultats relatifs à l'action de Na^2O^2 sur la barbaloïne, ce dernier présente à la Société un échantillon important de la méthylisoxychrysazine obtenue par lui, ainsi qu'une photographie microscopique de l'osazone de l'aloïnose.

M. NICLOUX expose les recherches qu'il a faites pour déterminer la quantité d'alcool contenue dans le chloroforme. Il agite avec de l'eau et dose l'alcool dans l'eau par la méthode qu'il a fait connaître.

M. BÉHAL à propos de cette communication dit que le procédé qu'ils ont publié en commun, M. François et lui, a pour but de déterminer la pureté du chloroforme, que le dosage de l'alcool par le procédé qu'ils ont donné est précis mais que leur méthode pré-

sente sur celle de M. Nicloux l'avantage d'avoir immédiatement un chloroforme dont on peut déterminer les constantes physiques.

M. NICLOUX donne un procédé qui permet d'apprécier exactement de petites quantités de chloroforme dans les liquides de l'organisme ou dans l'air.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SEANCE DU VENDREDI 9 FÉVRIER 1906.

Présidence de M. GUNTZ, président.

M. G. FAVREL décrit un appareil basé à peu près sur le même principe que celui de M. Bertrand, permettant de distiller sous pression réduite fixe. Les gaz ou vapeurs de l'appareil distillatoire avant d'être entraînés par la trompe, doivent traverser une colonne de mercure dont on peut faire varier la hauteur à volonté sans même interrompre la distillation. La rentrée d'air par le tube capillaire adapté au rectificateur est suffisante pour assurer un fonctionnement régulier et une pression constante dans l'appareil à un millimètre près, quand on distille sous des pressions comprises entre 10 et 50 millimètres.

Pour des pressions plus élevées, on réalise d'abord au moyen d'un tube capillaire muni d'un caoutchouc et d'une pince, une pression inférieure de 30 ou 40 millimètres à celle sous laquelle on se propose de distiller; on termine le réglage par interposition de la colonne de mercure.

MM. P.-Th. MULLER et C. FUCHS, dans le but de connaître la mobilité de l'ion ClO_4 ont déterminé avec soin la conductibilité du perchlorate de sodium plusieurs fois cristallisé et dont la pureté était garantie par une analyse complète. Les expériences qui ont porté aussi sur le perchlorate de potassium, ont été faites à différentes dilutions et aux températures 0°, 18°, 25°, 35° et 40°. Les conductibilités limites furent calculées par extrapolation au moyen d'une formule exponentielle (P.-Th. Muller, *C. R.*, 1899, t. 128, p. 505). De ces nombres on retranche les mobilités de Na et de K

établies par Kohlrausch ; on obtient ainsi une bonne concordance pour les deux sels. Les résultats sont exprimables par la formule :

$$I = I_{18}[1 + 0,02179(t - 18) + 0,000162(t - 18)^2],$$

ou $I_{18} = 60.72$.

Les auteurs font observer que le coefficient de température à 18° est bien d'accord avec la relation établie par Kohlrausch entre les mobilités et les coefficients de température des ions monovalents. Par contre leurs conductibilités à 25° sont inférieures d'environ 6 0/0 à celles d'Ostwald.

MM. P.-TH. MULLER et C. FUCHS, déduisent de leurs mesures relatives aux chaleurs spécifiques des bons électrolytes que l'hydratation des ions croît constamment avec la dilution ; la mobilité devra donc aller en diminuant jusqu'à la mobilité limite qui est la plus petite de toutes. Cela découle aussi de la relation qui existe entre le coefficient de température de la conductibilité et la mobilité des ions. Le coefficient est, d'après Kohlrausch, d'autant plus grand que la mobilité est plus faible ; or, pour les bons électrolytes, le coefficient de température augmente avec la dilution indiquant ainsi des mobilités décroissantes. Il en résulte que le coefficient d'ionisation donné par les conductibilités ne saurait être exact pour la plupart des bons électrolytes, ce qui expliquerait pourquoi ces corps ne suivent pas en apparence la loi des masses.

MM. P.-TH. MULLER et M. PAUL ont mesuré à des dilutions variant de $V = 32$ à $V = 1024$, dans des mélanges d'alcool méthylique et d'eau les conductibilités moléculaires des électrolytes suivants : NaCl, HCl, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, isonitrosocyanacetate d'éthyle



(pseudo acide), et son sel de soude. Les mesures

ont été faites à 25° et sauf pour $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ à 35° .

Les mélanges hydroalcooliques étaient à 20, 30, 40, 60 et 80 0/0 en volume d'alcool. En comparant nos résultats et les conductibilités aux mêmes dilutions de mêmes électrolytes, dans l'eau et l'alcool purs (nombres empruntés à la littérature), on constate l'existence d'une conductibilité minimum à toutes les dilutions, atteinte dans le mélange à 60 0/0 pour les sels de soude, et dans celui à 80 0/0 pour HCl. A 35° , le minimum a lieu dans un mélange à teneur en alcool légèrement plus élevée qu'à 25° .

Les conductibilités limites extrapolées graphiquement présentent ce minimum. Le pseudo-acide (aux dilutions étudiées : 16 et 32),

fait seule exception à la règle. Ce minimum avait déjà été constaté pour les solutions hydro-méthyliques par Zéliniski et Krapiwinski, et Jones. Il semble donc que ce fait soit général.

Le rapport entre les conductibilités dans un des solvants suivants : eau, mélange 20 0/0, mélange 80 0/0 et alcool pur, et les conductibilités dans le solvant venant immédiatement après ne semble être constant que pour l'eau et le mélange à 20 0/0. Dans tous les autres cas le rapport diminue quand la dilution ou la teneur en alcool augmentent. Il diminue aussi quand la température s'élève et dépend de l'électrolyte,

On peut représenter les conductibilités dans les mélanges hydro-alcooliques par une formule semblable à celle de P.-Th. Muller établie pour l'eau : $\Lambda_{\infty} = \Lambda_v + A V^{-\alpha}$ en calculant dans chaque cas et pour chaque mélange des valeurs particulières de A et de α .

Enfin la cause de la conductibilité minimum mentionnée plus haut est à rechercher non dans une diminution de la dissociation, mais dans un abaissement de la mobilité des ions, provoqué par l'addition d'alcool.

MM. E.-E. BLAISE et H. GAULT, poursuivant leurs recherches dans la série du pyrane, ont étudié particulièrement les propriétés de l'oxygène pyranique dans les acides γ -pyranedicarboniques qu'ils ont préparés. Ils ont constaté que la basicité de cet oxygène pyranique n'est pas caractéristique du noyau pyranique simple, mais qu'elle dépend au contraire de l'existence des autres noyaux qui peuvent y être associés. Dans aucun cas, en effet, ils n'ont obtenu de sels, ni de sels doubles à l'oxygène au contraire de ce qui a lieu pour les benzopyranols de Bulow. Par contre, les acides γ -pyranedicarboniques fournissent avec la plus grande facilité des dérivés dihalogénés d'addition à l'oxygène. Les auteurs ont en particulier préparé les bromures de l'acide γ -pyranedicarbonique et de l'acide γ -méthylpyranedicarbonique; ces deux dérivés qui s'obtiennent avec la plus grande facilité par action du brome sur les acides correspondants sont parfaitement incolores et se laissent purifier facilement par recristallisation dans des dissolvants appropriés. Ils sont neutres vis-à-vis des hydracides, de l'acide picrique et des sels de métaux lourds, et sont remarquables par leur extrême instabilité vis-à-vis des iodures alcalins. Ils se différencient aisément des produits obtenus par M. Fosse, qui, par action directe des halogènes sur le dinaphtopyrane a préparé des sels de pyryloxonium. L'oxygène pyranique, que ce soit dans les acides pyranedicarboniques ou dans le naphtopyrane, fixe directement

deux atomes d'halogène en donnant un dérivé dihalogéné d'addition. Dans le premier cas où le noyau pyranique est simple, ce dérivé est stable et malgré beaucoup de tentatives, nous n'avons pas réussi, en effet, à obtenir de sel de pyryle correspondant. Dans le deuxième cas, où le noyau pyranique est associé à deux noyaux naphthaléniques, ce dérivé est au contraire très instable et ne peut être isolé; l'atome d'H γ possède de ce fait une mobilité particulière et, par élimination simultanée d'une molécule d'acide bromhydrique, il y a formation d'un sel de pyryloxonium.

MM. E.-E. BLAISE et M. MAIRE poursuivent leur étude des cétones vinyllées obtenues en chauffant les cétones β -chloréthylées avec de la diéthylaniline. La double liaison dans ces composés jouit de propriétés additives tellement prononcées que la plupart des réactifs de la fonction cétone réagissent en même temps sur la double liaison. C'est ainsi que la semicarbazide donne une semicarbazosemicarbazone, l'hydroxylamine une hydroxylamino-oxime, et que l'hydrate d'hydrazine et la phénylhydrazine conduisent à des pyrazolines. L'acétylacétate d'éthyle se fixe sur la double liaison de ces cétones non saturées en donnant un éther δ -dicétonique qui par perte d'une molécule d'eau et par saponification de la fonction éther, conduit finalement à une cyclohexanone. On évite la polymérisation partielle de la cétone vinyllée au contact du dérivé sodé en la remplaçant par la cétone chloréthylée correspondante.

Enfin les amines secondaires se fixent avec une extrême facilité sur la double liaison, et on obtient ainsi des aminocétones d'où on peut passer par hydrogénation de leurs oximes aux triméthylènediamines.

MM. E. E. BLAISE et L. HOUILLON ont constaté que tous les auteurs qui ont entrepris l'étude des anhydrides des acides bibasiques, notamment : Auger (*Ann. Chim. Phys.*, 1891, t. 22, p. 362), Anderlini (*Gazz. Chim. ital.*, 1894, t. 24, p. 474) et Etaix (*Ann. Chim. Phys.*, 1896, t. 9, p. 356) ont présenté ces anhydrides comme étant des composés mononucléaires, sans toutefois donner aucune preuve en faveur de cette hypothèse. Plus récemment : M. Voermann (*Trav. Ch. des Pays-Bas*, 1904, t. 23, p. 265) a tenté d'établir la constitution de ce groupe de composés en s'appuyant sur la détermination cryoscopique de leurs poids moléculaires dans le phénol, et les résultats auxquels il est arrivé l'ont conduit à adopter la formule monomoléculaire. Mais les conclusions de cet auteur sont entièrement erronées, il n'a pas observé, en effet, que le phénol réagit avec facilité sur ces anhy-

drides pour donner les éthers sels du phénol. De ce fait on conçoit que le phénol ne puisse pas servir comme dissolvant cryoscopique dans ce cas.

Ayant été amenés à préparer les anhydrides des acides undécanedioïque et tridécanedioïque, dans le but de rechercher s'il existait une relation entre les groupements fonctionnels en position éloignée, nous avons reconnu que nous nous trouvions en présence d'anhydrides polymoléculaires. Ceci nous a été révélé, d'une part, par la détermination de leur poids moléculaire et, d'autre part, par les composés qui prennent naissance dans l'action des amines aromatiques.

La détermination des poids moléculaires a été faite dans l'acétophénone après nous être assuré que ce dissolvant présentait bien toutes les garanties pour servir à ce genre de déterminations. L'abaissement du point de congélation de l'acétophénone nous a donné des valeurs représentant en général 4 à 5 fois la valeur théorique. Par action des amines phénoliques nous avons obtenu un mélange du dianilide et du phénylamidé correspondants à l'acide bibasique d'où nous étions partis, faits qui se concilient très bien avec l'existence d'anhydrides polymoléculaires.

Il devenait dès lors indispensable de refaire l'étude des anhydrides homologues inférieurs. Cette étude nous a permis de constater qu'à partir de l'acide adipique tous les acides bibasiques fournissent des anhydrides polymoléculaires. Par action de l'aniline nous avons obtenu dans tous les cas le dianilide et le phénylamidé correspondants.

En ce qui concerne les acides adipiques il convient toutefois de faire une réserve. Il semble, en effet, que les acides de ce groupe qui sont plusieurs fois substitués en α sont susceptibles de donner des anhydrides monomoléculaires, c'est-à-dire, analogues aux succiniques et aux glutariques.

MM. E. E. BLAISE et P. BAGARD, par action de la chaleur sur les α -oxyacides à fonction alcool tertiaire ont obtenu, en général, un acide éthylénique $\alpha\beta$, différent de celui obtenu en déshydratant l'éther alcool correspondant, ces deux acides non saturés étant des isomères stéréochimiques.

L'acide α -oxy- α -méthylpropionique a donné une assez forte proportion d'acétone (48 0/0), de l'acide méthacrylique (13 0/0) et enfin un lactide (30 0/0). L'acide α -oxy- α -méthylbutyrique donne beaucoup moins de cétone (10 0/0), mais plus d'acide non saturé (35 0/0), ce dernier étant un mélange en proportions égales

d'acides angélique et tiglique. Enfin, dans ce cas on observe encore la formation d'une certaine quantité de lactide (25 0/0). A partir de l'acide α -oxy- α -éthylbutyrique il ne se produit plus que très peu de cétone (5 0/0), au contraire la quantité d'acide non saturé formé exclusivement d'isomère *cis* s'élève à 55 0/0. Cet acide α -éthylcrotonique est liquide (F. 35°, éb. 103°, 13 mm.). Son isomère *trans*, au contraire, est solide (F. 43°, éb. 109°, 13 mm.). Nous avons préparé les dérivés suivants de l'acide *cis* : éther éthylique (éb. 52°, 9 mm.), dérivé dibromé, sel de Ca cristallisant avec 5H²O, sels de Cu et de Zn, éther méthylique. Cet acide en présence d'une trace d'acides chlorhydrique ou bromhydrique se transforme immédiatement en son isomère *trans*. Les halogènes ont une action identique mais à un degré moindre et on peut isoler le bromure de l'acide *cis*. Au contraire, chauffé en tube scellé avec de la pyridine, à l'ébullition avec une solution de soude ou d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, l'acide reste inaltéré. L'anhydride a été préparé par action de l'isocyanate de phényle sur l'acide ; cet anhydride combiné à l'aniline donne un mélange des deux anilides des isomères *cis* et *trans*. Par action directe de l'aniline sur l'acide nous n'avons pu préparer ni l'anilide ni l'anilino-anilide de l'acide *cis*, celui-ci se transformant en son isomère *trans*. L'acide *trans* a donné les dérivés suivants : anilide (95°, sel de Ca (avec 3.5H²O) et sel de Zn, chlorure d'acide.

L'acide α -oxy- α -propylvalérique a donné également un acide non saturé sous forme *cis* et liquide (126°, 15 mm.). Il donne un sel de Ca cristallisant avec deux molécules d'eau. Le sel de Ca de son isomère *trans* ne renferme qu'une molécule d'eau.

En résumé l'action de la chaleur sur les acides alcools α tertiaires est la première méthode qui permette de préparer les stéréoisomères *cis* des acides non saturés $\alpha\beta$ *trans*, ces derniers étant les seuls qu'on ait pu obtenir jusqu'ici synthétiquement.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 30. — Sur l'azoture de cuivre ; par MM. A. GUNTZ et Henry BASSETT junior.

Le gaz ammoniac passant sur du cuivre chauffé se décompose comme l'on sait, en ses éléments. Cette facile décomposition est

attribuée à la formation passagère d'un azoture de cuivre instable que l'on n'a pu isoler jusqu'ici dans les produits de la réaction, quoique Beilby et Henderson (1) aient pu fixer 4,5 0/0 d'azote sur le cuivre (théorie pour Cu^3N 6,86 0/0) et que Schrotter (2) en 1841 déjà ait obtenu dans l'action de NH^3 sur CuO un azoture cuivreux impur.

Nous avons cru devoir, à cause de l'intérêt que présente l'étude des azotures métalliques, reprendre l'étude de ce corps.

L'un de nous (3) a montré que divers azotures pouvaient se préparer par réaction de leur chlorure sur Li^3N . Aussi avons nous d'abord essayé cette réaction.

Lorsqu'on chauffe Li^3N avec CuCl^2 ou Cu^2Cl^2 secs, il y a une action si violente que le mélange est porté au rouge et l'on obtient que du cuivre métallique par suite de la décomposition de l'azoture à cette haute température.

La réaction est semblable mais plus énergique que celle observée par Smits (4) en chauffant Mg^3N^2 avec CuO ou CuSO^4 et dans laquelle on n'obtient que du cuivre à très faible teneur en azote.

L'azoture de lithum par contre ne réagit pas sur Cu^2Cl^2 ou CuCl^2 en présence de NH^3 liquide.

Après ces essais infructueux nous avons étudié l'action de NH^3 gazeux et bien sec sur Cu^2O chauffé à température connue dans un tube de verre en communication avec un azotomètre rempli d' HCl étendu.

Nous avons d'abord employé Cu^2O cristallisé préparé par la méthode de Boettger (5). Lorsqu'on chauffe ce composé dans NH^3 on remarque qu'entre 100 et 200°. le produit devient pourpre sans changer sensiblement de poids.

Ce changement de couleur provient de la décomposition d'une trace de matière organique, car dans le vide la coloration est la même et l'on peut recueillir quelques bulles de gaz. Chauffé plus fortement le corps redevient rouge par suite de l'oxydation de la matière organique par Cu^2O . La réaction avec NH^3 commence vers 270° et est assez rapide à 310°.

Mais l'azoture formé commence à se décomposer à cette même température et le produit résultant renferme au plus 6 0/0 de Cu^3N . On dose facilement la proportion d'azoture restant en mesu-

(1) *Chem. Soc.*, 1901, t. 79, p. 1245.

(2) *Lieb. Ann. Ch.*, 1841, t. 37, p. 130.

(3) GUNTZ, *C. R.*, 1902, t. 135, p. 728.

(4) SMITES *R. tr. ch. P.-B.*, 1896, t. 25, p. 135.

(5) *Journ. f. prakt. ch.* 1863, t. 90, p. 163.

rant N qui se dégage dans la calcination de ce composé dans un courant de CO^2 .

Cu^2O cristallisé réagissant mal sur NH^3 , nous avons employé Cu^2O jaune que nous avons préparé par la méthode de Russel (1) légèrement modifiée. On réduit par SO^2 gaz une solution de 80 gr. de CuSO^4 cristallisé et 100 gr. NaCl dans 400 cc. H^2O qu'on précipite par NaOH solide.

L'oxyde jaune orange était lavé par décantation avec de l'eau bouillante dans une atmosphère d'hydrogène, mais il nous a été impossible d'éliminer tout le chlorure, car même après 150 lavages l'analyse décèle encore des traces de chlore dans la solution filtrée.

Le produit après lavage était desséché dans le vide au-dessus de SO^4H^2 . On peut remarquer que l'oxyde humide bien lavé ne s'oxyde qu'à très lentement à l'air; au contact de la liqueur alcaline d'où il a été précipité, l'oxydation est rapide. Cela tient à la solubilité légère de l'oxyde cuivreux dans NaOH .

Nous avons d'ailleurs pu obtenir, en faisant bouillir avec NaOH en excès une solution d'azoture cuivreux dans HCl , puis filtrant, un liquide presque incolore se colorant à l'air en bleu foncé par suite de la formation de l'oxyde cuivrique dissous.

Cette solubilité de l'oxyde cuivreux dans la soude est intéressante et ne paraît pas être connue comme celle de CuO .

Voici les résultats de l'analyse de l'oxyde cuivreux :

				Ce qui correspond à.
(1)	Cu.....	87.95	Cu^2O	97.70
	Cl.....	0.65	Cu^2Cl^2	1.82
	H^2O	0.78	H^2O	0.78
				100.30
(2)	Cu.....	87.04	Cu^2O	96.69
	Cl.....	0.64	Cu^2Cl^2	1.79
	H^2O	1.26	H^2O	1.26
				99.74

L'oxyde (1) avait été lavé 150 fois; l'oxyde (2) 70 fois.

Nous avons vérifié que, comme l'avait remarqué Mitscherlich, l'oxyde jaune chauffé jusqu'à 360° ne perd pas toute son eau et qu'il faut arriver au rouge sombre pour le transformer en oxyde rouge.

(1) *Chem. News.*, 1893, t. 63 p. 308

Le produit ainsi préparé réagit sur le gaz ammoniac beaucoup plus facilement que Cu^2O cristallisé et un peu plus aisément que CuO . La réaction commence vers 240° la température optima était environ 265° .

En chauffant pendant environ 2 heures à cette température, on obtient un produit vert foncé qu'on laisse dans le vide au-dessus de SO^4H^2 . Ce composé paraît exempt d'oxyde, mais contient une notable proportion de Cu métallique.

L'analyse de l'azoture a donné :

				Ce qui corresp. à
Cu.....	92.81	Cu^3N	93.04	
Cl.....	0.69	Cu^2Cl^2	1.23	
N provenant de Cu^3N , N.	6.32	Cu.....	4.85	
NH^3 , N.....	0.15	NH^3	0.15	
		99.97		

Cu a été dosé à l'état de Cu^2S par précipitation avec $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$. On déduit l'azote du volume obtenu par calcination de Cu^3N dans CO^2 .

Dans une autre préparation, nous avons obtenu 95.67 de Cu^3N : mais sans pouvoir obtenir de composé plus pur, cela tient à ce qu'il y a toujours une petite quantité d'azoture qui se décompose au commencement de l'expérience comme le prouve le dégagement d' N qu'on observe alors.

En opérant avec de l'oxyde cuivrique desséché à 430° nous avons obtenu dans les mêmes conditions un azoture de composition suivante.

				Ce qui correspond à
Cu.....	92.42	Cu^3N	93.62	
N.....	6.40	Cu^2Cl^2	0.25	
Cl....	0.09	CuO	5.42	
O (par diff.).....	1.09	Cu.....	0.71	

Il est impossible d'éviter la présence d'oxyde sur les dernières portions duquel NH^3 réagit très lentement. Aussi pour avoir un produit aussi pur que possible faut-il opérer sur 3 gr. au plus à la fois, et non comme le faisait Schrotter sur une grande quantité de produit chauffé pendant 7 ou 8 heures. D'après ce savant, l'azoture préparé avec CuO renferme aussi un peu d' H 0.11 0/0 provenant d'un peu de NH^3 fixé. Nous en avons trouvé beaucoup moins, à peine 0.02 0/0 mais cela tient aux soins extrêmes que nous prenons pour obtenir un oxyde aussi exempt que possible de chlorure

cuivrique qui est réduit par le gaz ammoniac à 265° avec formation de $\text{Cu}^2\text{Cl}^2 + \text{NH}^4\text{Cl}$.

Avec un produit moins bien lavé le produit obtenu avait la composition suivante :

		Ce qui correspond à	
Cu.....	87.83	Cu^2N	83.82
Cl.....	3.38	Cu^2Cl^2	1.56
N.....	6.84	CuO	8.11
H.....	0.31	Cu.....	2.26
O (par diff.).....	1.64	NH^4Cl	4.25
		100.00	

Nous avons étudié ensuite avec soin l'action des acides sur l'azoture de cuivre, car les données des différents auteurs sont très discordantes.

D'après les uns, l'action des acides sur l'azoture de cuivre donne un sel d'ammonium et un sel cuivreux ou même cuivrique, selon d'autres au contraire il y a formation d'azote et de cuivre métallique (1).

Dans chacune de nos expériences, après l'action de l'acide étudié sur l'azoture, on dosait par un Schloesing NH^3 formé ; sur une portion du produit primitif on dosait l'azote en chauffant lentement l'azoture dans un courant de CO^2 bien pur, en tenant compte de la trace d'air qu'il pouvait contenir. Nous avons reconnu qu'un peu en dessous de 600°, la décomposition était complète. Il faut avoir soin de chauffer graduellement pour éviter une petite explosion.

Quand on verse un peu d'acide sulfurique concentré sur l'azoture de cuivre, il se produit une réaction énergique. Il y a formation de sulfate d'ammoniaque sans perte d'azote, et d'une poudre rouge qui est comme nous l'avons vérifié un mélange de $\text{Cu} + \text{Cu}^2\text{O}$, le cuivre métallique provenant de la réaction bien connue de SO^4H^2 sur Cu^2O .

Avec l'acide chlorhydrique concentré la dissolution de Cu^3N est rapide. En étendant d'eau, il se précipite Cu^2Cl^2 . La réaction de HCl étendu est au contraire assez lente.

Dans les deux cas, tout l'azote est transformé en NH^3 ; avec HCl gazeux il se forme également Cu^2Cl^2 et non CuCl^2 comme le prétend Schrötter (2).

(1) SCHRÖTTER, *loc. cit.*, p. 138. — BERZELIUS, *Jahresb. über die Fortschritte der Chemie*, 1842, t. 21, p. 88, et *Traité de chimie*. 2^e édit. franç., 1846, t. 2.

(2) *Loc. cit.*, p. 139.

L'acide nitrique concentré oxyde Cu^3N très énergiquement ; à peine la $1/2$ de N est transformé en NH^3 .

L'acide étendu donne la même réaction que HCl étendu.

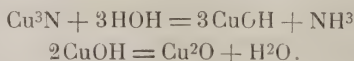
Voici d'ailleurs un tableau résumant nos analyses :

PRÉPARATION.	N TROUVÉ en chauffant dans CO^2 .	ROUVÉ EN DOSANT NH^3 DANS LA SOLUTION ACIDE.				
		SO^4H^2 concentré.	HCl étendu.	HCl concentré.	NO^3H étendu.	NO^3H concentré.
I.....	6.32	6.44	»	»	»	»
II.....	6.29	»	6.45 6.38	6.37	»	»
III.....	6.33	»	»	»	6.28	3.64

La méthode de Schloesing donne une teneur en azote un peu plus grande que le dosage direct de N par calcination dans CO^2 par suite de la présence de traces de NH^3 dans l'azoture.

Ces expériences démontrent que sauf avec NO^3H concentré, tous les acides employés transforment intégralement N en NH^3 . On observe toujours la formation intermédiaire d'un composé rouge qui est probablement Cu^2O ou un mélange de $\text{Cu} + \text{Cu}^2\text{O}$. On ne peut isoler ce composé, car il disparaît très rapidement sauf lorsqu'on emploie de l'acide concentré.

L'action primaire des acides sur Cu^3N semble être une action hydrolytique



L'action secondaire de l'acide sur Cu^2O est variable ; HCl donne du sous chlorure, l'acide sulfurique du sulfate cuivrique et du cuivre. L'acide nitrique étendu réagit normalement ; concentré au contraire, il oxyde en grande partie directement l'azoture une moitié à peine de l'azote est transformé en NH^3 le reste se dégage à l'état gazeux.

L'azoture cuivreux est aussi décomposé par les alcalis avec formation de NH^3 mais l'attaque est faible. En chauffant à l'ébullition l'azoture avec de la soude concentrée, nous avons trouvé au bout d'une heure à peine $1/10$ de transformé. Cela tient peut-être à l'insolubilité de Cu^2O formé.

Nous avons enfin étudié la purification de l'azoture cuivreux brut par le traitement avec une solution d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque selon la méthode recommandée par Berzelius (*loc. cit.*).

En partant de l'azoture à 83.82 0/0 de Cu^3N dont nous avons donné plus haut l'analyse nous n'avons pu dépasser une teneur de 93 0/0 de Cu^3N dans le produit.

N° 31. — Sur l'emploi du cuivre comme excitateur dans l'appareil de Marsh (1); par M. Armand GAUTIER.

Il a paru dans le *Bulletin* (numéro du 20 janvier) une note contestant les résultats que j'ai obtenus, en 1876, relativement à l'emploi comparatif des sels de cuivre et de platine comme *excitateurs* dans l'appareil de Marsh.

Pour répondre à mon contradicteur, je pourrais me contenter de citer le passage suivant de son mémoire (p. 25 du *Bulletin*) :

« Il est à remarquer que j'ai suivi, dans mes expériences, les indications données par M. G. Bertrand et modifiées pour le dosage des milligrammes et centigrammes par M. Bertrand et moi ».

Tout le monde sait que, quand on veut critiquer les résultats numériques d'un auteur, la première règle est de répéter ses expériences avec la méthode et dans les conditions où il s'est placé, et non de prendre toute autre voie, sans quoi les résultats peuvent ne pas concorder.

Je maintiens entièrement les conclusions et les nombres que j'ai obtenus, en 1876, en me servant comparativement du cuivre ou du platine pour activer l'appareil de Marsh, *mais dans les conditions où je me plaçais alors*.

J'ai dit que, en se servant du cuivre comme excitateur du dégagement d'hydrogène, on ne retrouvait pas au bout de plusieurs heures la totalité de l'arsenic, *en opérant dans les conditions que j'ai décrites* (2), et que l'apparition de l'anneau d'arsenic était bien plus tardive. A cette époque déjà lointaine, et avant moi, la plupart des experts se contentaient de faire marcher l'appareil de Marsh à blanc pendant 15 à 20 minutes, et concluaient à la pureté de leurs réactifs quand aucune trace d'anneau d'arsenic n'avait paru après ce temps dans le tube à dégagement. J'ai montré que l'introduction de très faibles quantités de sulfate de cuivre dans l'appareil de Marsh, comme on le faisait avant moi, ralentissent beaucoup, surtout à ces dilutions, l'apparition de l'anneau d'arsenic,

(1) Voir au *Bulletin* 1906, p. 26, la note de M. Zoltan de Vamossy.

(2) Voir mon mémoire in *Ann. de Chim. Phys.*, 5^e série, t. 8, p. 401 et suiv.

l'expert pouvait être induit ainsi en erreur sur la prétendue pureté de ses réactifs.

Mon contradicteur écrit dans son mémoire : « s'il faut porter un jugement sur les qualités du platine ou du cuivre comme activateurs, nous *donnons la préférence au platine avec lequel l'expérience est plus commode et plus sûre....* Nous avons vu que le cuivre est un activant plus lent que le platine ».

C'est exactement mon opinion d'il y a 30 ans.

M. Zoltan de Valmossy suppose bien gratuitement que je contrôlais ou que l'on contrôlait généralement alors la marche de l'appareil, en allumant l'hydrogène à l'extrémité du tube à dégagement et en s'assurant de temps à autre qu'il ne se déposait pas de tache d'arsenic sur la porcelaine froide. C'est là un mode opératoire qui était abandonné depuis longtemps, sauf dans les cours publics et comme démonstration. Pour l'essai de l'appareil de Marsh et des réactifs, le tube à dégagement, de 1 à 2 millimètres de diamètre, était en réalité, comme je le dis dans mon mémoire des *Annales* (p. 402), chauffé au rouge naissant sur une longueur de 20 à 25 centimètres et l'on ne commençait à verser dans l'appareil les matières supposées contenir l'arsenic qu'après que l'on avait constaté, après 10 à 20 minutes de marche à blanc, l'absence complète de dépôt arsenical dans ce tube ; on continuait à marcher ensuite dans les mêmes conditions.

Inutile de répondre aux autres remarques de mon honorable contradicteur. Il ajoute cependant : « il ne se forme pas dans le flacon à hydrogène de composé cuivreux arsenical, comme l'a supposé M. Gautier ». A ce sujet, j'ai dit seulement, dans une *Note* de mon mémoire (p. 404). « Vers la fin de l'expérience et en présence du cuivre, l'hydrogène arsenié ne se dégage qu'avec une extrême lenteur. On *pourrait expliquer peut-être* ce phénomène en admettant qu'il se forme d'abord l'arséniate de cuivre de Reinsch qui ne se décomposerait ensuite que très lentement ».

J'ajoute enfin que, pour la recherche des faibles proportions d'arsenic normal, l'emploi du platine est indispensable, le sulfate de cuivre n'étant jamais, ou presque jamais, exempt de toute trace d'arsenic.

Quant à la question de savoir si, dans les conditions où se place mon contradicteur, la totalité de l'arsenic peut sortir pratiquement de l'appareil de Marsh en présence des sels de cuivre, je me propose de l'examiner dès que mes recherches actuelles m'en laisseront le loisir.

N° 32. — Sur les alcools cétoniques en C⁴;
par M. André KLING.

Dans une précédente communication (1) j'ai précisé les résultats auxquels conduit la chloruration de la méthyléthylcétone.

Ayant entre les mains des quantités importantes des deux cétones chlorées obtenues dans cette chloruration j'ai entrepris de compléter l'histoire des alcools cétoniques qui en dérivent et d'étendre à ces derniers les résultats auxquels je suis arrivé dans l'étude de l'acétylcarbinol (acétol). Tel est l'objet de cette Note.

Propionylcarbinol C²H⁵.CO-CH²OH. — Cet alcool, obtenu pour la première fois par Wolff (2) dans l'action de l'eau sur l'acide méthyltétronique, fut retrouvé plus tard par van Reymenant (3) qui ne l'étudia pas mais se contenta d'en signaler la production dans la saponification des éthers sels qui correspondent à cet alcool.

La décomposition des éthers sels du propionylcarbinol par les alcalis s'effectuant avec de faibles rendements j'ai préféré substituer aux alcalis l'alcool méthylique. En chauffant pendant une dizaine d'heures, en vase clos et à 100°, 1 partie de formiate de propionylcarbinol et 5 parties de CH³OH sec on obtient, après quelques rectifications, un produit bouillant à 79-80° sous 80 mm. et à 153-154° sous 760 mm. Dans cette opération les rendements sont de 40 à 50 0/0 rapportés au formiate et de 20 à 25 0/0 si on les rapporte à la cétone chlorée.

Il ne m'a pas été possible de préparer le propionylcarbinol par voie biochimique car ni la bactérie du sorbose ni le mycoderma acéti n'oxydent le butanediol 1.2.

Propriétés du propionylcarbinol. — C'est un liquide d'odeur agréable bouillant à 153-154°, de densité $d_{13}^{15} = 1,0365$ et d'indice de réfraction $n_{14,5} = 1,4313$ (réfractomètre Fery).

Cet alcool se combine aux réactifs des cétones :

Avec l'hydroxylamine il donne une oxime qui, après recristallisation dans le chloroforme bouillant, fond à 60-61° (bain de Hg) — trouvé : N, 13.98 — calculé pour C⁴H⁹O²N : N, 13.59.

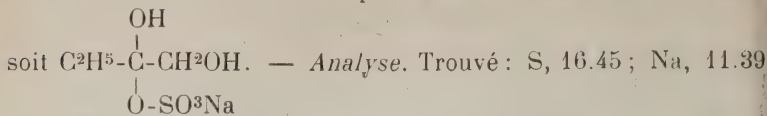
Agité avec un excès d'une solution concentrée de bisulfite de soude il se combine à ce réactif, avec dégagement de chaleur et pro-

(1) KLING, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 322.

(2) WOLFF, *Lieb. Ann.*, t. 288, p. 19.

(3) V. REYMENT, *Bull. Ac. Royale de Belgique*, 1900, p. 724.

duction d'un composé cristallisé. Ce dernier, après lavage à l'éther et dessiccation à l'air libre répond à la formule $C^4H^8O^2, SO^3NaH$,



— calculé pour $C^4H^9O^2SNa$: S, 16.14 ; Na, 11.97.

Action de la semicarbazide. — La réaction de la semicarbazide sur le propionylcarbinol est particulièrement intéressante car elle donne naissance à deux produits différents suivant qu'on l'effectue en présence de l'eau ou en solution alcoolique.

α) *En solution alcoolique.* — Si, à une dissolution de propionylcarbinol dans l'alcool absolu, on ajoute une quantité équivalente de semicarbazide pure, on obtient, par évaporation, une masse cristalline qui, recristallisée deux fois dans l'alcool absolu, fond à 135-136° au bloc Maquenne (1), qui est peu soluble dans l'eau et présente tous les caractères d'une semicarbazone (2).

β) *En solution aqueuse.* — Si on opère en solution aqueuse et qu'on traite le propionylcarbinol par des quantités équivalentes de chlorhydrate de semicarbazide et de K^2CO^3 puisqu'on évapore au bain-marie on obtient une masse d'où, après essorage, on peut extraire par le chloroforme bouillant une combinaison définie. Celle-ci, après plusieurs recristallisations dans l'eau chaude, fond à 80° (au tube fermé) et présente la composition de la semicarbazone du propionylcarbinol. Sa solubilité dans l'eau, son point de fusion peu élevé la différencient des semicarbazones fournies par les autres alcools cétoniques.

(1) Dans ce travail, les points de fusion au bloc ont été pris de la façon suivante : Dans la cavité du bloc, située au niveau du réservoir thermométrique, quelques parcelles des cristaux à essayer ont été déposées un instant avant que le thermomètre ne marque la température de fusion déterminée approximativement par un essai préalable. Après quoi on a recouvert immédiatement l'essai avec une lamelle de microscope. J'ai constaté, qu'en opérant de cette façon, les points de fusion obtenus étaient toujours de plusieurs degrés inférieurs à ceux fournis par la détermination au bain de mercure. C'est qu'en effet, entre la température superficielle de Hg et sa température profonde, indiquée par le thermomètre, il existe une différence d'autant plus grande que l'écart entre la température du bain et celle du milieu ambiant est plus accentué. En opérant comme je l'indique, c'est-à-dire en recouvrant l'essai avec une lame de microscope, on diminue considérablement la perte de chaleur par rayonnement. La durée de chauffe des substances à fondre n'est pas suffisante pour qu'on puisse invoquer leur décomposition pour expliquer l'abaissement de leur point de fusion.

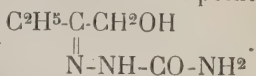
(2) Au bain de Hg cette semicarbazone fond à 150-151°.

Analyses des deux combinaisons du propionylcarbinol avec la semicarbazide. — Produit fondant à 135-136° : N trouvé, 29.01 ; calculé pour $C^3H^{11}O^2N$, 28.97. — Produit fondant à 80° : N trouvé, 29.23 ; calculé pour $C^3H^{11}O^2N$, 28.97.

Une longue ébullition avec l'eau du produit fondant à 135-136° en abaisse un peu le point de fusion mais sans l'amener jamais à 80°. De même la forme fusible à 80° ne se transforme pas en variété 135-136° par des cristallisations répétées dans l'alcool absolu.

Les deux combinaisons décrites ci-dessus sont donc bien distinctes l'une de l'autre.

En égard à ses propriétés nous considérerons celle à haut point de fusion comme la véritable semicarbazone



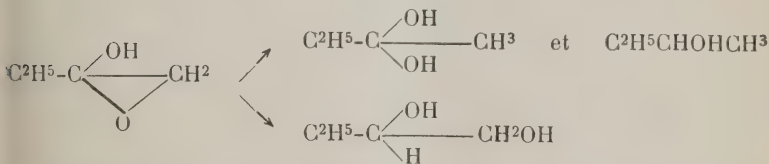
— Quant à la seconde nous verrons tout à l'heure comment l'envisager.

Réduction du propionylcarbinol. — La réduction de cet alcool par l'amalgame de sodium à 3 0/0 fournit de la butanone (caractérisée par sa semicarbazone F. 137°), du butanol-2 (p. éb. 97°) et enfin du butane diol 1.2 (p. éb. 192-194°).

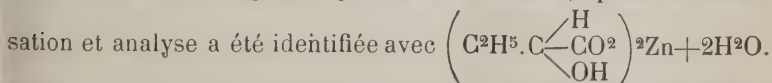
Le rendement en mélange de butanone et de butanol est de 15 0/0 et celui en glycol de 13 0/0 environ.

Ces résultats prouvent que le propionylcarbinol, en solution aqueuse, existe, tout au moins partiellement, sous la forme d'un

oxyde de constitution $C^2H^5C(OH)-CH^2$ qui, par réduction donne :



Oxydation du propionylcarbinol. — L'ébullition d'une solution aqueuse de cet alcool avec $Cu(OH)^2$ fournit une solution verdâtre qui, après précipitation de Cu par H^2S et traitement par $ZnCO^3$ laisse déposer un sel par évaporation. Ce dernier, après recristallisation et analyse a été identifiée avec



Dans cette réaction j'ai constaté qu'il ne se fait pas d'acide $C^2H^5.COCO^2H$.

Cette réaction qui s'explique par le même mécanisme que celui que j'ai indiqué à propos de l'oxydation de l'acétol (1) permet de doser le propionylcarbinol. En opérant comme pour l'acétol on constate que 1 gr. de propionylcarbinol, dissous en 100 gr. d'eau environ, précipite à l'état d'oxydure 1^{er},36 de Cu.

Action des alcalis. — Par addition d'alcalis la solution aqueuse de propionylcarbinol jaunit lentement à froid, rapidement à chaud. Elle se comporte donc comme une dissolution de *pseudo-acide*.

*Constitution et structure du propionylcarbinol
et de ses éthers sels.*

Tout ce qui précède nous montre qu'il y a analogie complète entre les réactions du propionylcarbinol et celles de l'acétol son homologue inférieur.

Les dissolutions aqueuses du propionylcarbinol contiennent, comme nous l'avons vu, une forme oxydique du propionylcarbinol mais en même temps elles doivent contenir également une quantité plus ou moins grande de la forme cétonique.

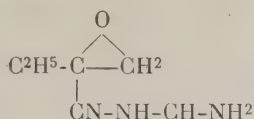
Entre les deux formes il s'établit un équilibre dépendant de la concentration, de la température etc. L'introduction d'un réactif détruit cet équilibre, au profit de la forme entrant en combinaison avec le réactif employé. C'est ainsi que les réactifs des cétones, ajoutés en quantités suffisantes, font disparaître la forme cétonique libre au fur et à mesure de son apparition et amènent peu à peu la transformation totale de l'acétylcarbinol en combinaison cétonique. Inversement les réactifs à fonction plus ou moins basique s'emparent de la forme oxydique à caractère acide. (Voir mes publications antérieures sur l'acidité de l'acétol (2) et la font apparaître aux dépens de la forme cétonique.

Un exemple remarquable de ce fait nous est fourni par la réaction de la semicarbazide en *solution aqueuse* sur le propionylcarbinol. Nous avons vu que cette réaction donnait une combinaison très soluble, de point de fusion peu élevé et dont les caractères ne sont pas ceux d'une semicarbazone. Je considère que cette combinaison

(1) KLING, *Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, juin 1905, p. 63.

(2) KLING, *Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, juin 1905, p. 42 et suivantes.

est un sel de la forme *aci* du propionylcarbinol, soit le propionylcarbinolate de semicarbazide.



Au contraire la combinaison obtenue en l'absence d'eau par la réaction du propionylcarbinol non tautomérisé sur la semicarbazide doit être une semicarbazone vraie. Nous avons vu, en effet qu'elle en possédait tous les caractères.

Il y a lieu de se demander quelle est la constitution du propionylcarbinol anhydre. — L'indice de réfraction moléculaire de cet alcool déterminé en partant de constantes indiquées ci-dessus et calculé d'après la formule en n^2 a été trouvé égal à 21.998. — Les valeurs nécessitées par chacune des formes tautomériques (d'après les modules de Conrady) sont :

Pour $\text{C}^2\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH} \dots\dots\dots 22,216$

Pour $\text{C}^2\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{CH}^2 \dots\dots\dots 21,612$

La valeur expérimentale est donc comprise entre les deux valeurs calculées et à peu près à égale distance de l'une et de l'autre (— 0.218 et + 0.386) et nous devrions donc conclure que, dans le propionylcarbinol anhydre la forme cétonique et la forme oxydique coexistent. Néanmoins de ces résultats nous ne pouvons tirer qu'une présomption en faveur de la coexistence des deux formes tautomériques car la loi de Lorentz n'est en effet qu'une loi approchée. Pour les corps à fonctions multiples, entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques des indices de réfraction moléculaires, il existe des différences allant en s'accroissant au fur et à mesure que les radicaux électronégatifs s'accumulent dans la molécule.

Quant aux éthers sels du propionylcarbinol, leur constitution est toujours cétonique. En effet, les réactions de ces éthers sont uniquement celle des cétones. En outre, la valeur de l'indice de réfraction moléculaire de ces éthers concorde exactement avec celle calculée pour leur formule cétonique. Ainsi le formiate de propionylcarbinol m'a fourni les constantes suivantes $d_{17}^{17} = 1.0946$, $n_{17} = 1.4242$ (réfractomètre Fery), d'où l'indice de

réfract. moléc. (formule en n^2) est 27.070. Or si, à l'aide des modules de Conrady on calcule la valeur de cet indice pour



on trouve 27.008.

Ces résultats sont conformes à ceux qu'on pouvait prévoir.

En effet, lors de l'éthérification l'acide tautomérise la totalité du propionylcarbinol sous sa forme cétonique (basique à cause de sa fonction alcoolique) puis il s'y combine pour donner l'éther sel.

Comme conclusion à tout ceci nous voyons que le propionylcarbinol se comporte comme l'acétol et qu'il constitue un *pseudo-acide*.

Méthylacétylcarbinol. CH³CHOH-COCH³.

J'indiquerai succinctement les résultats de mes recherches sur cet alcool dont l'histoire est calquée sur celle du propionylcarbinol.

Découvert par Pechmann (1) dans la réduction du biacétyle par $\text{Zn} + \text{SO}^4\text{H}^2$, le méthylacétol fut ensuite étudié très soigneusement par Vladesco qui l'obtint en traitant $\text{CH}^3\text{COCHCl.CH}^3$ par la potasse alcoolique vers 0°. Cette dernière préparation, ainsi que je l'ai reconnu, est à la fois la plus simple et celle qui donne les meilleurs résultats. Je signalerai néanmoins la formation du méthylacétylcarbinol (ou méthylacétol) dans la fermentation du butanediol 2.3 par le *mycoderma aceti* ou par la bactérie du *Sorbose*. — Dans cette oxydation biochimique, on obtient la transformation de 50 0/0 du glycol en alcool cétonique qu'il est facile d'extraire à l'état de semicarbazone. Le glycol gauche est oxydé de préférence à l'isomère droit qui reste comme résidu. Je me contente actuellement d'indiquer ces résultats me réservant ultérieurement d'étudier plus complètement les oxydations biochimiques des glycols.

Le méthylacétol peut être purifié en utilisant la propriété qu'il possède de se polymériser lorsqu'on l'abandonne dans un endroit frais en présence de quelques fragments de zinc. — Le dimère cristallin qui se forme dans ces conditions peut être lavé à l'éther, dans lequel il est insoluble, puis rectifié dans le vide; cette dernière opération fournit le méthylacétol absolument pur.

C'est un liquide bouillant à 144-145° de densité $d_{45}^{15} = 1.0108$ et d'indice de réfraction $n_{15} = 1.4194$ (réfract. Féry).

(1) PECHMANN, *D. ch. G.*, t. 23, p. 2421.

(2) VLADESCO, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 6, p. 407.

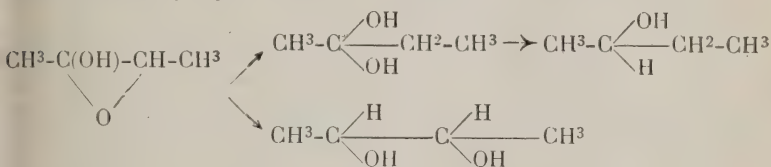
Il est très soluble dans l'eau, se combine avec le bisulfite de soude pour donner une combinaison cristallisée répondant à la formule

$C^4H^8O^2, SO^3HNa$; soit $CH^3C \begin{matrix} \nearrow OH \\ \rightarrow CHOH-CH^3. \\ \searrow SO^3Na \end{matrix}$. — *Analyse*, trouvé :

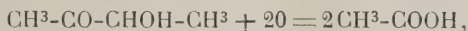
Na, 11.34; S, 15.79 — calculé pour $C^4H^9O^5Na$: Na, 11.97;
S, 16.14.

Avec la semicarbazide il fournit une combinaison et une seule, quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère. C'est une semicarbazone vraie, peu soluble dans l'eau, fondant à 184-185° au bloc (et à 199-200° au bain de mercure). — *Analyse*, trouvé : N, 29.17 — calculé pour $C^5H^{11}O_2N^3$: N, 28.97.

Réduit par l'amalgame de sodium, il fournit de la butanone et du butanol 2. (Rend. 12 à 15 0/0 du mélange des deux) et du butane diol-1.2 (21 0/0 environ). Cette réaction prouve qu'en solution aqueuse le méthylacétol possède, au moins partiellement, une constitution oxydique.



Oxydé par l'oxyde cuivrique, en solution alcaline, il donne uniquement de l'acide acétique. — Cette réaction effectuée en solution étendue permet de doser le méthylacétol. En opérant avec des solutions à 0.4 0/0 environ on constate que 1 gr. de cet alcool cétonique réduit à l'état d'oxydure environ 2^{sr},85 de cuivre. — L'équation



exigerait la formation d'une quantité d'oxydure correspondant à 10^{18} at. de Cu.

es alcalis colorent en jaune les solutions de méthylacétylecar-

— leurs lessives concentrées attaquent ce dernier moins fortement que les alcools cétoniques primaires.

Enfin si on dissout le méthylacétol dans du liquide Raulin minéral (solut. à 4 0/0 d'alcool cétonique), et qu'on ensemence le mélange avec des spores de *penicilium glaucum* on constate que la moisissure brûle le méthylacétol. Le bouillon de culture prend un pouvoir rotatoire droit qui passe par un maximum puis disparaît en même temps que l'alcool cétonique si on laisse la fermentation marcher suffisamment longtemps.

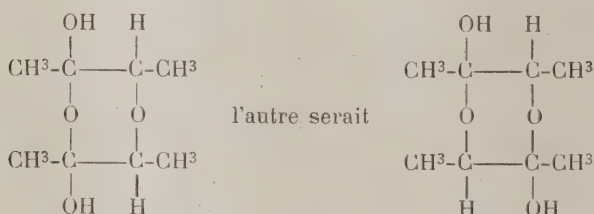
Constitution et structure du méthylacétol. — La considération des réactions de cet alcool et de son indice de réfraction nous amènent à formuler à son sujet les mêmes conclusions que celles que nous avons données à propos du propionylecarbinol. C'est ainsi que l'indice de réfraction moléculaire trouvé expérimentalement est 21.826. Tandis que les valeurs calculées pour les deux formes tautomériques du méthylacétol sont respectivement :

Pour $\text{CH}^3\text{-CO-CHOH-CH}^3$ 22,216

Pour $\text{CH}^3\text{-C} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH-CH}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ 21,612

La stabilité de la forme oxydique paraît moindre pour le méthylacétol que pour le propionylecarbinol puisqu'avec le premier de ces corps on n'a obtenu, en solution aqueuse, que la semicarbazone normale dérivant de la fonction cétonique.

Quant aux deux modifications signalées par Pechmann pour le dimère de méthylacétol et dont l'une se forme spontanément, l'autre en présence de zinc, il est probable qu'elles sont deux formes stéréochimiques d'un même composé et que l'une étant.



C'est là un point que je compte élucider par la suite.

Enfin les éthers sels du méthylacétol, comme ceux de l'acétol et du propionylecarbinol, ont toujours la constitution cétonique, ce qui ressort à la fois de l'ensemble de leurs réactions et de la valeur de leur indice de réfraction (1).

(Travail fait à l'École de physique et chimie,
laboratoire de M. le professeur Hanriot.)

(1) Ainsi l'acétate de méthylacétol a pour indice de réfraction moléculaire expérimentale 31,650, l'indice calculé pour la constitution cétonique étant 31,611.

N° 33. — Sur la déshydratation des acides β -alcoyloxy-pivaliques (II); par M. A. COURTOT.

*Déshydratation de l'éthyloxy-pivalate d'éthyle.
Acide diméthylpropénylacétique.*

Préparation de l'éthyloxy-pivalate d'éthyle. — Dans un ballon armé d'un réfrigérant à reflux on met 40 gr. de zinc en plaques, 100 gr. de benzène sec, 40 gr. de propanal et on y ajoute par fractions 100 gr. de bromisobutyrate d'éthyle. La réaction est conduite exactement comme nous l'avons vu pour l'homologue inférieur; à la distillation nous avons recueilli d'abord un peu d'isobutyrate d'éthyle, puis l'éther alcool bouillant entre 105 et 109° sous 18 mm. Il reste alors dans le ballon une certaine quantité d'un résidu dont nous n'avons pas recherché la nature.



Acide éthyloxy-pivalique $\text{CH}^3\text{-CH}_2\text{-CHOH-}\overset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-CO}^2\text{H}$. — Nous avons obtenu par saponification de son éther éthylique au moyen de la potasse alcoolique. Cet acide est distillable dans le vide et il bout sans décomposition à 150-151° sous 15 mm. Il cristallise très facilement et ces cristaux peu solubles dans les dissolvants usuels, ont été recristallisés dans l'éther bouillant — ils fondent à 94°.

Analyse : Subst., 2234; CO^2 , 4708; H^2O , 1931; C 0/0, 57.47; H, 9.67 — calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^3$: C 0/0, 57.74; H, 9.59.



Ethyloxy-pivalate d'éthyle $\text{CH}^3\text{-CH}_2\text{-CHOH-}\overset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-CO}^2\text{-C}^2\text{H}^5$. —

L'éthyloxy-pivalate d'éthyle provenant de la condensation du propanal avec le bromisobutyrate d'éthyle reste toujours souillé de traces d'impureté malgré les rectifications. Pour l'avoir à l'état de pureté, nous avons éthérifié l'acide éthyloxy-pivalique au moyen d'alcool éthylique et d'acide chlorhydrique gazeux.

L'éthyloxy-pivalate d'éthyle est un liquide visqueux, à odeur agréable qui bout à 106° sous 20 mm.

Analyse : Subst., 2241; CO^2 , 5075; H^2O , 2086; C 0/0, 61.78; H, 10.42 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{18}\text{O}^3$: C 0/0, 62.07; H, 10.35.

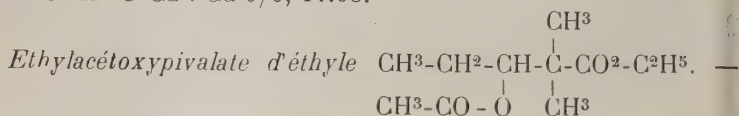
Ethyloxy-pivalate de calcium ($2\text{H}^2\text{O}$). — Ce sel résulte de l'action

de l'acide alcool sur le carbonate de calcium. Très peu soluble dans l'eau, il recrystallise dans l'alcool bouillant sous forme de longues aiguilles en retenant 2 molécules d'eau de cristallisation.

Analyse : Subst., 7697; perte à 110°, 0780; CaSO_4 , 2864; H_2O 0/0, 10.13; Ca, 10.96 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{26}\text{O}^6\text{Ca}$, $2\text{H}_2\text{O}$ H_2O 0/0, 9.84; Ca, 10.96.

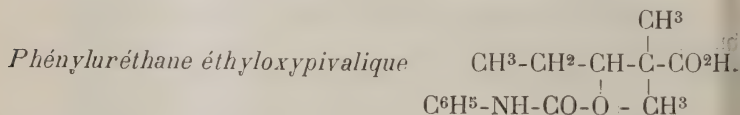
Ethyloxyypivalate de cuivre (Anhydre). — Nous l'avons préparé par action du carbonate de cuivre sur l'acide alcool. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; nous l'avons fait recrystalliser dans le benzène bouillant où il donne de belles aiguilles vert foncé.

Analyse : Subst., 1.1450; CuO , 2595; Cu 0/0, 18.11 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{26}\text{O}^6\text{Cu}$: Cu 0/0, 17.98.



Nous avons fait réagir le chlorure d'acétyle sur l'éthyloxyypivalate d'éthyle. Après traitement au bicarbonate de potasse, le diéther a été distillé dans le vide où il passe à 127-128° sous 37 mm.

Analyse : Subst., 2670; CO_2 , 5970; H_2O , 2275; C 0/0, 60.98; H , 9.53 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}^4$: C 0/0, 61.11; H , 9.26.



— Ce corps résulte de l'action de l'isocyanate de phényle sur l'acide éthyloxyypivalique. La réaction est très lente et au bout d'une dizaine de jours on dissout la phényluréthane dans le bicarbonate de potasse, la sépare par filtration de la diphenylurée formée et, après l'avoir remise en liberté par un acide, on la fait recrystalliser dans l'eau bouillante où elle donne par refroidissement de longues aiguilles.

Très solubles dans les dissolvants usuels, sauf le benzène, l'éther de pétrole et l'eau, ces aiguilles fondent à 100-101°.

Analyse : Subst., 3313; N , 16^{cc},00 (19°, 729^{mm}, 4); N 0/0, 5.11 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{19}\text{O}^4\text{N}$: N 0/0, 5.28.

Déshydratation de l'éthyloxyypivalate d'éthyle. — La déshydratation de l'éthyloxyypivalate d'éthyle par l'anhydride phosphorique s'effectue exactement comme celle de son homologue inférieur.

La rectification permet de séparer facilement deux produits : un bouillant vers 165° est du diméthylpropénylacétate d'éthyle, l'autre bouillant à 197-198° cristallise facilement pour fondre à 52°, est de la diméthylvalérolactone. La présence de cette lactone explique ainsi : une partie de l'éther non saturé est saponifié par l'acide phosphorique et l'acide non saturé formé se lactonise immédiatement.

Les rendements de l'opération sont de 60 0/0 en éther non saturé, de 20 0/0 en lactone.

CH^3
 $\text{Acide diméthylpropénylacétique } \text{CH}^3\text{-CH=CH-C-CO}^2\text{H. — Nous}$
 CH^3

avons opéré la saponification du diméthylpropénylacétate d'éthyle par la potasse alcoolique.

L'acide non saturé a été mis en liberté de son sel de potassium par le moyen d'acide sulfurique étendu et en ayant soin de maintenir la température à 0°, de façon à éviter toute lactonisation. Distillé sous le vide, l'acide non saturé bout à 119° sous 24 mm. ; c'est un liquide mobile qui, refroidi, se solidifie et fond vers — 17°.

Analyse : Subst., 2135 ; CO², 5132 ; H²O, 1817 ; C 0/0, 65.56 ; H, 9.52 — calculé pour C⁷H¹²O² : C 0/0, 65.62 ; H, 9.37.

CH^3
 $\alpha\text{-Diméthyl-}\beta\text{-bromovalérolactone } \text{CH}^3\text{-CH-CHBr-C-CH}^3. —$
 $\text{O} \text{ ————— } \text{CO}$

En faisant tomber goutte à goutte une solution chloroformique de deux atomes de brome dans une molécule d'acide non saturé maintenue à 0°, on constate un dégagement continu d'acide bromhydrique et, après avoir chassé le chloroforme dans le vide, il reste un corps solide neutre ; l'acide dibromé n'étant pas stable même à 0°, s'est lactonisé avec perte d'une molécule d'hydracide.

La bromolactone est un solide qui bout sans décomposition à 90° sous 20 mm. et qui, recristallisé dans l'éther, fond à 90°.

Analyse : Subst., 4212 ; AgBr, 3840 ; Br 0/0, 38.79 — calculé pour C⁷H¹¹O²Br : Br 0/0, 38.63.

Diméthylpropénylacétate de calcium (+ 2H²O). — Ce corps résulte de l'action du carbonate de calcium sur l'acide non saturé. Soluble dans l'eau, il cristallise dans l'alcool sous forme de longues aiguilles en entraînant deux molécules d'eau de cristallisation.

sation qu'il perd en partie dans le vide sec et complètement à 110°.

Analyse : Subst., 4656 ; perte à 110°, 0510 ; CaSO_4 , 1906 H_2O 0/0, 10.95 ; Ca, 12.06 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}_4\text{Ca}$, 2 H_2O H_2O 0/0, 10.91 ; Ca, 12.12.

Diméthylpropénylacétate de plomb (+ 2 H_2O). — Nous l'avons préparé par l'action du carbonate de plomb sur l'acide non saturé. Insoluble dans l'eau, il cristallise dans l'alcool en aiguilles avec deux molécules d'eau de cristallisation.

Analyse : Subst., 9415 ; perte à 120°, 0664 ; PbSO_4 , 5695 H_2O 0/0, 7.07 ; Pb, 41.31 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}_4\text{Pb}$, 2 H_2O H_2O 0/0, 7.24 ; Pb, 41.63.

Diméthylpropénylacétate de zinc (Anhydre). — On obtient facilement ce sel par action de l'oxyde de zinc sur l'acide non saturé ; insoluble dans l'eau, il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles.

Analyse : Subst., 8741 ; ZnO , 2208 ; Zn 0/0, 20,30 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}_4\text{Zn}$: Zn 0/0, 20.47.

Diméthylpropénylacétate de benzylamine. — En mélangeant une molécule d'acide non saturé et une molécule de benzylamine la masse s'échauffe et cristallise. Le sel formé a été recristallisé dans l'éther bouillant, il fond à 90°.

Analyse : Subst., 4212 ; N, 22°, 6 (19°, 728 mm.) N 0/0, 6.01 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{21}\text{O}_2\text{N}$: N 0/0, 5.96.

Diméthylpropénylacétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CO}_2\text{C}^2\text{H}_5$. —

Nous l'avons préparé à l'état de pureté en éthérifiant l'acide diméthylpropénylacétique par l'éthanol et l'acide sulfurique. C'est un liquide incolore, mobile, à odeur agréable, qui bout à 162° sous la pression atmosphérique.

Analyse : Subst., 2014 ; CO_2 , 5094 ; H_2O , 1864 ; C 0/0, 68.98 H, 10.35 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}_2$: C 0/0, 69.23 ; H, 10,25.

Chlorure de diméthylpropénylacétyle. — On l'obtient par action du trichlorure de phosphore sur l'acide non saturé.

C'est un liquide mobile, à odeur piquante qui bout à 56° sous 24 mm.

Analyse : Subst., 0,3421 ; AgCl , 0,3372 ; Cl 0/0, 24.37 — calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{OCl}$: Cl 0/0, 24.23.

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{CO}-\text{NH}^2. \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

Diméthylpropénylacétamide $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{CO}-\text{NH}^2$. — On la

épure par action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de diméthylpropénylacétyle en solution étherée.

C'est un corps solide, soluble dans les dissolvants usuels, qui, cristallisé dans un mélange d'éther et de pétrole 20-40, donne de belles paillettes nacrées fusibles à 88°.

Analyse : Subst., 0,2376 ; N, 22^{cc},1 (7°,750^{mm},1) ; N 0/0, 11.18 — calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{ON}$: N 0/0, 11.02.

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}^6\text{H}^5. \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

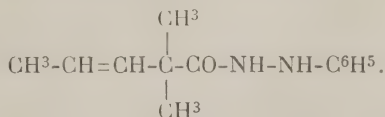
Diméthylpropénylacétanilide $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}^6\text{H}^5$. —

l'action du chlorure de diméthylpropénylacétyle sur l'aniline en solution étherée donne la diméthylpropénylacétanilide.

C'est un solide soluble dans les dissolvants usuels qui recristallise dans le pétrole 20-40 en longues aiguilles fusibles à 56°.

Analyse : Subst., 0,3232 ; N, 19^{cc},2 (7°,747^{mm},6) ; N 0/0, 7.12 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{ON}$: N 0/0, 6,90.

Diméthylpropénylacétylphénylhydrazide

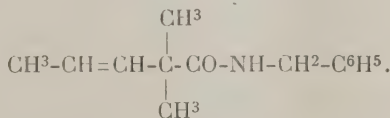


nous l'avons préparée par action du chlorure de diméthylpropénylacétyle sur la phénylhydrazine en solution étherée.

C'est un corps blanc, que nous avons fait recristalliser dans l'éther et qui fond à 125-126°.

Analyse : Subst., 0,1881 ; N, 20^{cc},9 (7°,734 mm.) ; N 0/0, 12,97 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{ON}^2$: N 0/0, 12,85.

Diméthylpropénylacétylbenzylamide

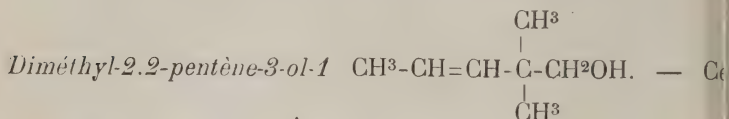


On a chauffé pendant 6 heures au bain d'huile à 180° un mélange quimoléculaire d'acide diméthylpropénylacétique et de benzylamine. Au bout de ce temps on verse dans l'éther ; il se précipite

une certaine quantité de sel de benzylamine non déshydraté qui est peu soluble dans ce véhicule. La solution étherée est lavée successivement à l'acide sulfurique et au bicarbonate de potasse puis distillée. La benzylamide bout à 190° sous 20 mm. et se présente sous forme d'un liquide visqueux.

Analyse : Subst., 0,3766; N, 21^{cc},4 (19°,732 mm.); N 0/0, 6. — calculé pour C¹³H¹⁹ON : N 0/0; 6.45.

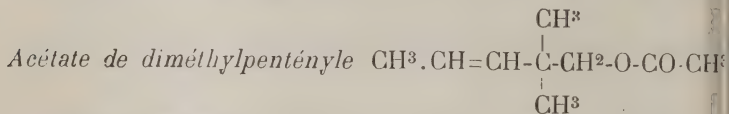
Réduction de l'acide diméthylpropénylacétique.



alcool s'obtient facilement en réduisant par le sodium le diméthylpropénylacétate d'éthyle.

C'est un liquide visqueux, à odeur assez agréable qui bout à 150° sous la pression atmosphérique.

Analyse : Subst., 0,2206; CO², 0,5955; H²O, 0,2431; C 0/0 73.62; H, 12.30 — calculé pour C⁷H¹⁴O : C 0/0, 73.68; H, 12.28



— On l'obtient en faisant réagir l'anhydride acétique sur le diméthylpenténol.

C'est un liquide à odeur agréable qui bout à 167-168° sous la pression atmosphérique.

Analyse : Subst., 0,2311; CO², 0,5856; H²O, 0,2131; C 0/0 69.12; H, 10.31 — calculé pour C⁹H¹⁶O² : C 0/0, 69.23; H, 10.26

Constitution de l'acide diméthylpropénylacétique.

MM. Perkin et Smith (1) ont obtenu, par décomposition de l'acide αγ-triméthylglutaconique, un acide qu'ils ont décrit sous le nom d'acide crotonyldiméthylacétique et auquel ils donnent la formule de constitution de notre acide diméthylpropénylacétique. Cet acide semble bien être identique à celui que nous venons de décrire; les constantes physiques des deux corps sont en effet les mêmes, la bromolactone de l'acide crotonyldiméthylacétique est indiquée par les auteurs comme fondant à 83° alors que celle qu'

(1) W. H. PERKIN et Alice Emily SMITH, *Chem. Soc.*, p. 3510.

ous avons préparée au moyen de notre acide fond à 90°, enfin les deux acides donnent facilement une lactone fusible à 52° et identique à la diméthylvalérolactone que Anschütz et Gillet (1) ont préparé par réduction de l'acide diméthyllévulique.

L'acide de MM. Perkin et Smith est donc identique au notre et possède la constitution indiquée par les auteurs.

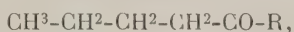
Il est à remarquer que l'acide $\alpha\gamma$ -triméthylglutaconique ne se comporte pas du tout, sous l'action de la chaleur, comme l'acide α -diméthylglutaconique.

Dans le premier, en effet, la seule action est l'élimination du carboxyle fort, tandis que dans le second, comme nous l'avons montré, il y a élimination du carboxyle faible avec migration de la double liaison qui vient s'établir entre les atomes de carbone de degré le plus élevé.

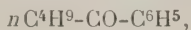
(Institut chimique de Nancy.)

° 34. — Sur quelques nouvelles cétones obtenues au moyen de l'acide valérique normal ; par M. E. LAYRAUD.

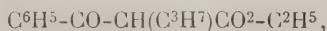
Parmi les cétones mixtes grasses et aromatiques contenant comme partie grasse le reste butyle normal, de formule



on ne connaissait que le *n*-valérylbenzène



qui avait été préparé par Perkin et Calman (2) par dédoublement cétonique de l'éther propylbenzoylacétique



les savants décrivent ce corps comme un liquide bouillant à 136-238° sous 720 mm. et n'indiquent pour lui aucun dérivé cristallisé.

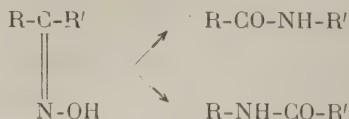
L'acide valérique normal peut être très facilement préparé en partant du bromure ou de l'iodure de propyle et du malonate ou de l'acétylacétate d'éthyle; j'ai utilisé le chlorure de cet acide pour la préparation des cétones $\text{R-CO-}nC^4H^9$.

J'ai préparé les oximes de quelques-unes d'entre elles en vue de les soumettre à la réaction de Beckmann. Comme on sait, cette

(1) ANSCHÜTZ et GILLET, *Annales*, 1888, t. 247, p. 187.

(2) PERKIN et CALMAN, *Chem. Soc.*, t. 49, p. 161.

dernière consiste dans l'isomérisation des oximes sous l'influence de divers agents acides ou du pentachlorure de phosphore, isomérisation qui amène ces oximes à l'état d'amides substitués. En général, cette isomérisation est double comme le montre le schéma suivant :



C'est sur ce point particulier que j'ai porté mes efforts en vue d'isoler les produits de transformation théoriquement possibles.

p-Valérylbenzène $\text{C}^4\text{H}^9\text{-CO-C}^6\text{H}^5$.

Dans un matras bien sec, on introduit 250 gr. de benzène et 60 gr. 1/2 mol. de chlorure de *n*-valéryle, puis on ajoute peu à peu 66 gr. de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé. La réaction s'établit immédiatement avec dégagement d'acide chlorhydrique, échauffement et coloration de la liqueur. On agite de temps en temps et, quand le dégagement de gaz acide a cessé, à froid, ce qui demande environ 20 minutes, on complète la réaction par chauffage au bain-marie. Le chlorure d'aluminium se dissout en totalité. Après refroidissement, on obtient un liquide brun rouge foncé qui fume au contact de l'air; on le verse en agitant dans l'eau froide; celle-ci décompose la combinaison aluminique de la cétone formée au cours de la réaction et le chlorure de valéryle qui n'a pas réagi. Après contact suffisamment prolongé, on décante la couche benzénique surnageante, on la lave à l'eau alcalinisée par la soude, puis à l'eau distillée; on en extrait ensuite le benzène par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Après élimination du benzène, il reste comme résidu un liquide huileux, jaunâtre, moins dense que l'eau. On reprend à l'éther, puis, la solution étherée, après lavage est desséchée sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé au bain-marie et le résidu de cette évaporation est purifié par distillation dans le vide. A la température de $144^{\circ},5$ sous 35 mm. de mercure passe un liquide incolore qui constitue le *n*-valérylbenzène. Il se forme avec un rendement de 75 0/0 de la valeur théorique.

Le *n*-valérylbenzène est un liquide incolore, d'odeur fraîche, bouillant sans décomposition à $248^{\circ},5$ (temp. corr.) sous la pression atmosphérique normale.

$$n_D^{19} = 1.5152, \quad \text{d'où} \quad R_m = 49.92, \text{ calculé } 49.63.$$

Analyse. Substance, 0,3601; CO^2 , 1,0667; H^2O , 0,2930 — soit en centièmes, trouvé : C, 81.18; H, 9.00 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}$: C, 81.48; H, 8.64.

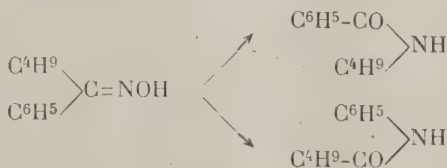
1° *Oxime du n -valérylbenzène* $\text{C}^6\text{H}^5\text{C}^4\text{H}^9 > \text{C}=\text{NOH}$. — On a fait réagir l'hydroxylamine sur le n -valérylbenzène en employant le procédé de Crismer légèrement modifié.

On dissout 35 gr. de n -valérylbenzène dans 320 gr. d'alcool à 95°, on ajoute 20 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution dans son poids d'eau, puis 24 gr. d'oxyde de zinc. Le tout est maintenu au bain-marie bouillant pendant 10 heures dans un appareil à reflux, puis on sépare l'oxyde de zinc en excès en filtrant le liquide bouillant. Le filtrat, après refroidissement est additionné de 28 cc. de soude caustique au tiers qui maintient en dissolution la totalité de l'oxyde de zinc. Pour déterminer la précipitation de ce dernier, on fait passer à refus dans la liqueur alcaline un courant l'anhydride carbonique. On filtre, puis, le nouveau filtrat est débarrassé d'alcool par distillation. On obtient ainsi un produit d'une visqueux auquel on ajoute deux fois son volume d'eau; puis on épuise à l'éther qui dissout l'oxime et abandonne, après évaporation, une masse cristalline qu'on purifie par dissolution dans l'alcool aqueux bouillant. Celui-ci dépose par refroidissement les aiguilles soyeuses, incolores, fondant à 52-52°,5, solubles dans l'alcool, le benzène, moins facilement dans l'éther de pétrole.

— *Dosage d'azote*: Substance, 0,3109; volume d'azote, 22 cc.; température, 20°; pression barométrique, 755,5; poids du centimètre cube d'azote, 1,1275 mgr. — soit en centièmes, trouvé : N, 7.97 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{NO}$: N, 7.90.

L'oxime ainsi obtenue a été isomérisée par la méthode de Beckmann.

Le traitement au perchlorure de phosphore lui fait subir les deux transformations suivantes :



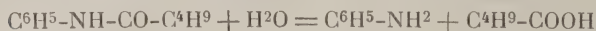
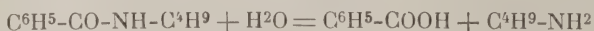
C'est-à-dire qu'on arrive à la benzoylbutylamine et à l'anilide de l'acide valérique normal. Les deux transformations sont simultanées, mais la seconde est de beaucoup prédominante.

On dissout 9 gr. d'oxime du n -valérylbenzène dans 150 gr

d'éther anhydre, puis on ajoute par petites portions 15 gr. de pentachlorure de phosphore finement pulvérisé. Celui-ci se dissout peu à peu et, quand il a disparu en totalité, c'est-à-dire après trois quarts d'heure environ, on ajoute peu à peu de l'eau distillée en refroidissant. Le pentachlorure de phosphore se décompose au contact de l'eau qui dissout l'acide phosphorique produit. La solution étherée est lavée à l'eau jusqu'à disparition de toute acidité, puis, après dessiccation, on l'évapore. On obtient un résidu solide jaune rougeâtre qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool et décoloration au noir animal. Après traitements répétés, il se dépose de la solution alcoolique des cristaux encore jaunâtres, fondant

63°. — *Dosage d'azote* : Substance, 0,2652 ; température, 20° ; hauteur barométrique, 756 mm. ; volume d'azote, 18 cc. ; poids du centimètre cube d'azote, 1,1308 mgr. — soit en centièmes, trouvé : N, 7.78 — calculé pour $C^{14}H^{15}NO$: N, 7.90.

Ce produit n'est pas homogène, car il se comporte à l'hydrolyse comme un mélange de benzoylbutylamine et d'anilide *n*-valérique. En effet, l'hydrolyse d'un mélange de ces deux composés doit s'effectuer suivant le schéma :



c'est-à-dire qu'on doit pouvoir isoler les acides benzoïque et *n*-valérique en même temps que de l'aniline et de la butylamine normale.

J'ai pu nettement caractériser les trois premiers produits. Quant au dernier, sa volatilité et la faible proportion dans laquelle il se forme ne m'ont pas permis de le mettre en évidence.

Le produit d'isomérisation de l'oxime du *n*-valérylbenzène a été hydrolysé de la façon suivante : on en a chauffé 12 gr. pendant 30 heures à 100° avec une solution de 6 gr. de soude pure dans 15 gr. d'alcool. L'alcool a été chassé par distillation à la vapeur d'eau, il distille ensuite une solution aqueuse des amines produites au cours de l'hydratation. On peut facilement caractériser dans cette solution l'aniline par les colorations qu'elle donne avec l'hypochlorite de soude ou par le bichromate de potasse en présence d'acide sulfurique. Elle est, d'ailleurs, facilement isolable. En effet, la solution des amines étant neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis concentrée jusqu'à pellicule, laisse déposer des cristaux constitués par du chlorhydrate d'aniline comme le montrent les dosages suivants :

1° *Dosage du chlore* $C^6H^5NH^2$, HCl par la méthode de Volhard : Substance, 0,0205 ; NO^3Ag , 0,027 — soit en centièmes, trouvé : 27.2 ; théorie : 27.4.

2° *Dosage d'azote* de $C^6H^5NH^2$, HCl : Substance, 0,2130 ; volume d'azote, 20,9 cc. ; température, 19° ; hauteur barométrique, 733 ; poids du centimètre cube d'azote, 1,4010 mgr. — soit en centièmes trouvé : 10.80 — calculé pour $C^6H^5NH^2$, HCl, 10.81.

Après élimination des produits basiques volatils avec la vapeur d'eau, il reste une solution aqueuse contenant à côté d'un excès de soude, du benzoate et du *n*-valérate de sodium. Pour isoler les produits acides, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique et on épuise à l'éther. La solution étherée laisse à l'évaporation un résidu dont la plus grande partie, bouillant à 185°, est constituée par de l'acide valérique normal.

Quand la totalité de ce dernier est distillée, il reste une portion bouillant beaucoup plus haut et qui cristallise par refroidissement ; en la dissolvant dans l'eau bouillante et après filtration, on obtient par refroidissement des cristaux qui fondent à 121° ; c'est de l'acide benzoïque.

2° *Semicarbazone du n-valérylbenzène* $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^4H^9 \end{matrix} > C=N-NH-CO-NH^2$

— On dissout, dans la plus petite quantité d'eau possible, 6 gr. d'acétate de sodium desséché, puis 3 gr. de chlorhydrate de semicarbazide. On ajoute ce mélange à 3 gr. de *n*-valérylbenzène et on additionne le tout d'une petite quantité d'alcool. Du jour au lendemain, le mélange se prend en une masse cristalline. On essore, on lave soigneusement le produit à l'eau, puis on fait cristalliser dans l'alcool bouillant ; il s'en dépose des aiguilles soyeuses fondant à 166°. — *Dosage d'azote* : Substance, 0,4583 ; volume d'azote, 26 cc. ; température, 19° ; pression barométrique, 768 mm. ; poids du centimètre cube d'azote, 1,4819 mgr. — soit en centièmes, trouvé : N, 19.40 — calculé pour $C^{12}H^{17}N^3O$: N, 19.17.

n-Valéryltoluène-1.4 $C^4H^9-CO-C^6H^4-CH^3$.

La condensation du chlorure de *n*-valéryle avec le toluène, en présence de chlorure d'aluminium, a été réalisée de la même façon que dans le cas du benzène.

Les proportions employées sont les suivantes : toluène, 250 gr. ; chlorure de *n*-valéryle, 60 gr. ; chlorure d'aluminium, 70 gr.

Après traitement habituel, on isole sous forme d'une huile jaune le *n*-valéryltoluène qui bout entièrement dans le vide, à la tempé-

rature de 166°, sous 40 mm. Le rendement obtenu est de 75 0/0 du rendement théorique. Le produit distillé cristallise rapidement en prismes volumineux d'apparence clinorhombique, fondant à 21°. Distillé à la pression ordinaire, il bout à 266°, sous 760 mm., sans décomposition. Il est soluble dans les solvants organiques usuels. — *Analyse* : substance, 0,2358 ; CO², 0,7051 ; H²O, 0,1921 — soit en centièmes, trouvé : C, 81.55 ; H, 9,05 ; calculé pour C¹²H¹⁶O : C, 81.81 ; H, 9.09.

1° *Oxime du n-valéryltoluène* $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{>C=NOH}$. — Le pro-

duit reste liquide, même après un refroidissement, et la purification ne peut être effectuée que par distillation dans le vide. L'oxime passe à 180°, sous 25 mm., ou à 168°, sous 13 mm.

L'oxime du *n*-valéryltoluène se présente sous forme d'un liquide visqueux, incolore, miscible à la plupart des solvants organiques. — *Dosage d'azote* : substance, 0,2604 ; hauteur barométrique, 761 ; volume d'azote, 16,5 cc. ; température, 15° ; poids du centimètre cube d'azote, 1^{mgr},164 — soit en centièmes, trouvé : N, 7.37 ; calculé pour C¹²H¹⁷NO : N, 7,32.

Comme son homologue inférieur, l'oxime du *n*-valéryltoluène a été soumise à l'isomérisation par la méthode de Beckmann.

L'isomérisation de l'oxime du *n*-valéryltoluène se réalise très bien à la façon de celle de son homologue inférieur, c'est-à-dire quand on fait agir le pentachlorure de phosphore sur une solution étherée de l'oxime. Le produit brut ainsi obtenu est coloré en rouge brun et cristallisé ; après cristallisation, dans l'alcool dilué, il fond vers 71°. On l'a soumis à l'analyse et le dosage d'azote a fourni les résultats suivants. — *Dosage d'azote* : substance, 0,2778 ; hauteur barométrique, 754 mm. ; volume d'azote, 17,5 ; température, 19,5 ; poids du centimètre cube d'azote, 1^{mgr},1320 — soit en centièmes, trouvé : N, 7.16 ; calculé pour C¹²H¹⁷NO : N, 7.32.

L'analyse ne pouvait donner aucun renseignement utile sur la constitution du produit obtenu ; l'hydrolyse seule a permis des conclusions certaines. Pour l'effectuer, on chauffe à 100°, 12 grammes du mélange d'amides avec 6 grammes de soude pure en solution dans 15 grammes d'alcool à 90°, pendant 35 heures. L'appareil est constitué par un ballon muni d'un réfrigérant à reflux ; l'extrémité supérieure du réfrigérant est réunie à un tube à boules de Liebig, contenant une quantité connue d'acide sulfurique titré, destiné à retenir la butylamine facilement volatile. Le bouchon supportant le réfrigérant était, d'autre part, muni d'un tube coudé à angle droit, dont la branche verticale plongeait jusqu'au

fond du ballon et qui était destiné au passage d'un courant d'air quand on faisait aspiration à l'extrémité libre du tube de Liebig : on pouvait ainsi facilement entraîner les dernières traces des produits les plus volatils. Or, la quantité primitive d'acide sulfurique contenue dans le tube de Liebig était de 20 cc. qui équivalaient à 4^{gr},9686 d'acide sulfurique normal.

L'opération une fois terminée, on débouchait le tube coudé dont était muni le bouchon de l'appareil et on faisait passer dans le mélange refroidi, pendant quelques instants, un courant d'air de façon à chasser la butylamine qui se trouvait retenue à son passage dans l'acide sulfurique du tube de Liebig. Si alors on détermine la quantité d'acide sulfurique restant, on trouve qu'elle ne correspond plus qu'à 4^{gr},84 d'acide sulfurique normal.

Il y a donc eu neutralisation partielle de l'acide primitif et par conséquent formation d'un produit basique volatil qui, dans l'espèce, ne peut être que la butylamine. Malgré tous mes efforts, la quantité formée était si faible que je n'ai pas pu la caractériser en nature.

Le produit restant dans le ballon, encore fortement alcalin, était débarrassé d'alcool par distillation, puis on l'épuisait directement à l'éther ; celui-ci s'emparait des produits basiques non facilement volatils. L'évaporation de cette liqueur éthérée laissait un résidu cristallisé qui, après purification, fondait à 45°. C'était de la paratoluidine ; on l'a alors traitée par l'acide sulfurique au vingtième environ, puis par concentration convenable on a provoqué la cristallisation du sulfate de l'amine.

Le dosage de l'acide sulfurique dans ce dernier sulfate a donné les résultats suivants. — *Analyse* : substance, 0,3825 ; SO⁴Ba, 0,2870 — soit en centièmes (en SO⁴Ba), trouvé : 75.02 ; calculé pour (CH³-C⁶H⁴-NH²)²SO⁴H², 74.67.

Dosage d'azote : substance, 0,2488 ; température, 19° ; hauteur barométrique, 763 ; volume d'azote, 19 cc. ; poids du centimètre cube d'azote, 1^{mgr},1449 — soit en centièmes, trouvé : N, 8.70 ; calculé pour C¹⁴H²⁰N²SO⁴ : N, 8.97.

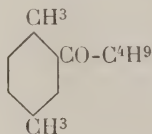
Le résidu alcalin, restant après l'extraction de la paratoluidine, contient, à l'état de sels de sodium, les acides qui se trouvaient dans le produit primitif unis à la butylamine et à la paratoluidine sous forme d'amides. La liqueur est additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, il se sépare une couche huileuse ayant l'odeur propre d'acide valérique ; on rassemble cette portion huileuse au moyen d'éther, puis, après repos, celui-ci est décanté, séché et évaporé. On soumet ensuite à la distillation le résidu d'évapura-

tion; il passe à 185° un liquide acide constitué uniquement par de l'acide valérique normal. Il reste à la distillation un faible résidu, d'abord huileux, mais qui cristallise rapidement. La masse cristalline est traitée à plusieurs reprises par l'eau bouillante et les solutions aqueuses filtrées chaudes laissent déposer, par refroidissement, des cristaux aiguillés, parfaitement blancs, fondant à 180°.

Ce point de fusion correspond à celui de l'acide paratoluïque. Il faut conclure de cette expérience, comme de l'expérience semblable effectuée pour le cas du *n*-valérylbenzène, que la transposition moléculaire de Beckmann se produit bien dans les deux sens prévus par la théorie, mais avec une prédominance très notable de l'une des transformations sur l'autre.

2° *Semicarbazone du n-valéryltoluène*. — On la purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant d'où elle se dépose en fines aiguilles incolores fondant à 206°. — *Dosage d'azote* : substance, 0,1520 ; hauteur barométrique, 770 ; volume d'azote, 24 cc. ; température, 18° ; poids du centimètre cube d'azote, 1^{mgr},1417 — soit en centièmes, trouvé : N, 18 ; calculé pour C¹³H¹⁹N³O : N, 18.02.

n-Valérylparaxylène



On a employé, pour sa préparation, la méthode déjà indiquée, mais en n'employant que la quantité calculée de paraxylène et en mettant celui-ci en dissolution dans le sulfure de carbone.

Le produit obtenu, purifié par distillation dans le vide, donne, à 152°, sous 24 mm., le *n*-valérylparaxylène. Celui-ci se forme avec un rendement de 68 0/0 du rendement théorique. Liquide incolore, d'odeur agréable, miscible aux solvants organiques, bouillant sans décomposition sous une pression de 762 mm., à 266°,5. — *Analyse du n-valérylparaxylène* : Substance, 0,3096 ; CO², 0,9296 ; H²O, 0,2522 — soit en centièmes, trouvé : C, 81.8 ; H, 9.05 — calculé pour C¹³H¹⁸O : C, 82.10 ; H, 9.47.

1° *Oxime du n-valérylparaxylène*. — L'oxime reste huileuse et passe à la distillation à la température de 175-176°, sous 19 mm. — *Dosage d'azote* : Substance, 0,3063 ; hauteur barométrique,

765 mm.; température, 19°; volume d'azote, 18,5; poids du cc. d'azote, 1^{mgr},1480 — soit en centièmes, trouvé: N, 6.93 — calculé pour C¹³H¹⁹NO : N, 6.82.

2° *Semicarbazone du n-valérylparaxylène*. — Elle cristallise aisément. Sa solubilité dans l'alcool est moins grande que celle de ses homologues inférieurs. Le point de fusion est de 139°. — *Dosage d'azote*: Substance, 0,1893; hauteur barométrique, 762,5; température, 23°; volume d'azote, 27^{cc},6; poids du cc. d'azote, 1^{mgr},1240 — soit en centièmes, trouvé: N, 16.5 — calculé pour C¹⁴H²¹N³O : N, 17.

n-Valérylmétaxylène.

Le rendement est de 70 0/0 du rendement théorique.

Le *n-valérylmétaxylène* est un liquide incolore, un peu huileux, bouillant à 149°, sous 16 mm. Il ne cristallise pas dans le chlorure de méthyle bouillant et se rapproche, par ses principales propriétés, de son isomère. — *Analyse*: Substance, 0,1826; CO², 0,5484; H²O, 0,1595 — soit en centièmes, trouvé: C, 81.90; H, 9.70 — calculé pour C¹³H¹⁸O : C, 82.10; H, 9.47.

D'après les cas analogues connus, on sait que les résidus d'acides, dans la réaction de Friedels et Crafts, se fixent presque toujours sur le carbone en para, par rapport à la chaîne latérale s'il s'agit d'un homologue monosubstitué du benzène. Lorsqu'on a affaire à un homologue polysubstitué du benzène, c'est encore la même règle qui régit presque tous les cas où il y a un atome d'hydrogène libre en para par rapport à une chaîne latérale.

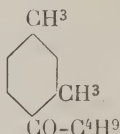
D'après cela, on pouvait penser que la formule la plus vraisemblable pour le *n-valérylmétaxylène* était celle du 1.3-diméthyl-4-valérylbenzène. La démonstration de cette constitution a été faite par oxydation par l'acide chromique qui m'a très rapidement et très nettement conduit à des résultats définitifs.

La réaction a été effectuée ainsi :

4^{sr},50 de *n-valérylmétaxylène* sont dissous dans un mélange de 280 gr. d'acide acétique avec 30 gr. d'eau distillée; puis on y ajoute peu à peu une dissolution de 14^{sr},35 d'acide chromique dans la plus petite quantité d'eau possible. A froid, la réduction est très lente, elle est beaucoup plus rapide si on maintient le mélange à une douce ébullition pendant 6 heures. La liqueur devient d'un très beau vert; on la laisse refroidir, puis on ajoute 1 litre d'eau froide. Le mélange se trouble. Après repos d'une nuit, une grande quantité de petits cristaux aiguillés nagent dans la liqueur.

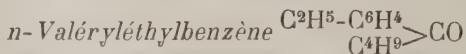
On sépare ces cristaux par essorage, on les lave avec une petite quantité d'eau, puis on les fait cristalliser dans l'alcool aqueux ou dans l'eau distillée bouillante. On obtient ainsi de très beaux cristaux sous forme de minces aiguilles, fondant à 126° ; c'est le point de fusion de l'acide 1.3-diméthylbenzoïque-4. Des deux acides 1.3-diméthylbenzoïques isomères, le 1.3-diméthylbenzoïque-2 fond à $97-99^{\circ}$ et le 1.3-diméthylbenzoïque-5 à 166° . — *Analyse* : Substance, 0,2517; CO^2 , 0,6623; H^2O , 0,1590 — soit en centièmes, trouvé : C, 71.76; H, 7 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2$: C, 72; H, 6.66.

Il résulte de cette expérience que le *n*-valérylmétaxylène possède la formule suivante :



Oxime. — Préparée par le procédé déjà indiqué, l'oxime du *n*-valérylmétaxylène se présente sous forme d'un liquide jaune visqueux passant à la distillation à $184-187^{\circ}$, sous 21 mm. Il n'a pas été possible de le faire cristalliser. — *Dosage d'azote* : Substance, 0,3333; pression barométrique, 759; température, 20° ; volume d'azote, 20 cc.; poids du cc. d'azote, $1^{\text{m}^{\text{gr}}}$, 1335 — soit en centièmes, trouvé : N, 6.80 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{19}\text{NO}$: N, 6.82.

Semicarbazone. — La semicarbazone cristallise; on la purifie par dissolution dans l'alcool bouillant et refroidissement. Elle fond à 188° . — *Dosage d'azote* : Substance, 0,1512; volume d'azote, 23^{cc} , 3; hauteur barométrique, 762,5; température, 22° — soit en centièmes, trouvé : N, 17.35 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{21}\text{N}^3\text{O}$: N, 17.



Cette cétone est liquide, incolore, d'odeur rappelant les cétones isomériques. Elle passe à la distillation à $163-164^{\circ}$ sous 27 mm. et à $173-174^{\circ}$ sous 33 mm. — *Analyse* : Substance, 0,2262; CO^2 , 0.1977; H^2O , 0.6801 — soit en centièmes, trouvé : C, 81.99; H, 9.71 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}$: C, 82.10; H, 9.47.

Elle a été soumise à l'oxydation par l'acide chromique en solution hydroacétique dans des conditions semblables à celles indiquées pour le *n*-valérylmétaxylène. On isole facilement un produit acide possédant la composition d'un acide éthylbenzoïque et qui fond à $112-113^{\circ}$. Or, des trois acides éthylbenzoïques possibles,

ortho fond à 68°, le méta à 47° et le para à 112-113°. Il en résulte que l'acide obtenu est bien l'acide paraéthylbenzoïque et que la cétone dont il dérive par oxydation est le 1-éthyl-4-*n*-valérylbenzène. — *Analyse de l'acide paraéthylbenzoïque* : Substance, 0.1938 ; CO₂, 0.5128 ; H₂O, 0.1285 — soit en centièmes. Trouvé : C, 72.16 ; H, 7.36 — calculé pour C⁹H¹⁰O₂ : C, 72 ; H, 6.66.

Oxime. — Cette oxime se présente sous la forme d'un liquide visqueux bouillant à 193-194° sous 21 mm. — *Dosage d'azote* : Substance, 0.2927 ; hauteur barométrique, 757 ; température, 22° ; volume d'azote, 18 cc. ; poids du centimètre cube d'azote, 1^{mgr}.1195 — soit en centièmes, trouvé : N, 6.88 — calculé pour C¹³H¹⁹NO : N, 6.82.

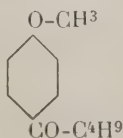
Semicarbazone. — Cette semicarbazone cristallise facilement par refroidissement de sa solution dans l'alcool méthylique bouillant. Elle fond à 190°,5. — *Dosage d'azote* : Substance, 0.1802 ; hauteur barométrique, 763 mm. ; température, 16° ; volume d'azote, 27 cc. ; poids du centimètre cube d'azote, 1^{mgr}.1625 — soit en centièmes, trouvé : N, 17,3 — calculé pour C¹⁴H²¹N³O : N, 17.

Valérylanisol.

Il a été préparé comme le *n*-valéryl-*p*-xylène. Le *n*-valérylanisol distille à 196°,5 sous 40 mm. ; il cristallise facilement en gros prismes fondant à 27-28°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'éther de pétrole. — *Analyse* : Substance, 0.2574 ; CO₂, 0.7065 ; H₂O, 0.1951 — soit en centièmes, trouvé : C, 74.89 ; H, 8.42 ; — calculé pour C¹²H¹⁶O₂ : C, 75 ; H, 8,33.

L'oxydation du *n*-valérylanisol par une solution hydroacétique l'acide chromique a permis d'isoler de l'acide butyrique et une petite quantité d'un acide fondant à 182-183° qui représente l'acide anisique qui fond à 184°. L'acide orthométhoxybenzoïque et l'acide métaméthoxybenzoïque, isomères de l'acide anisique, possèdent les points de fusion très différents : le premier fond à 98°,5, le second à 106-107°.

Il en résulte que la cétone obtenue correspond à la formule du para-*n*-valérylanisol :



Semicarbazone. — La semicarbazone du *n*-valérylanisol cris-

tallise facilement dans l'alcool absolu bouillant. Elle est très peu soluble dans le benzène, l'éther, l'éther de pétrole. Elle fond à 164° . — *Dosage d'azote*: Substance, 0,1944; hauteur barométrique, 753 mm.; température, 20° ; volume d'azote, 29,3; poids du centimètre cube d'azote, $1^{\text{mgr}}, 1257$ — soit en centièmes, trouvé N, 16.90 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{19}\text{N}^3\text{O}^2$: N, 16.86.

n-Valérylphénétol.

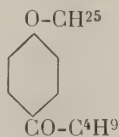
La réaction du chlorure de *n*-valéryle sur le phénétol en présence du chlorure d'aluminium ne semble pas aussi simple que dans le cas du *n*-valérylanisol. Des produits formés, on isole le *n*-valérylphénétol en prenant à la distillation ce qui passe entre 189 - 209° . Cette portion se solidifie rapidement et on la purifie en la dissolvant dans l'alcool d'où le *n*-valérylphénétol se dépose après évaporation. L'acétone obtenue forme de belles aiguilles incolores presque inodores, dont le point de fusion est de 31° .

L'oxydation du *n*-valérylphénétol par une solution hydroacétique d'acide chromique au bain-marie bouillant pendant 20 heures environ, a fourni des cristaux légèrement colorés. On les redissout dans du benzène et on obtient finalement de beaux cristaux incolores, dont le point de fusion de 195° coïncide avec celui de l'acide paraéthoxybenzoïque.

Des deux acides éthoxybenzoïques isomères; l'un, le méta, fond à 137° ; l'autre, l'ortho, à 19° . — *Analyse du n-valérylphénétol*: Substance, 0,2425 gr.; CO^2 , 0,6718; H^2O , 0,1955 — soit en centièmes, trouvé: C, 75.64; H, 8.96 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}^2$: C, 75.72; H, 8.73.

Analyse de l'acide paraéthoxybenzoïque: Substance, 0,1908; CO^2 , 0,4533; H^2O , 0,1059 — soit en centièmes, trouvé: C, 64.79; H, 6.16 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^3$: C, 65.06; H, 6.02.

Il n'y a donc aucun doute sur la constitution de la cétone dont la formule est la suivante :



Semicarbazone. — Elle se présente sous l'aspect de très beaux cristaux aiguillés fondant à 192° , peu solubles dans l'éther de pétrole et l'alcool, davantage dans l'éther ordinaire et le chloroforme. — *Dosage d'azote*: Substance, 0,1709; hauteur barométrique,

55 mm. ; température, 18° ; volume d'azot, 24^{cc},2 ; poids du centimètre cube d'azote, 1^{mgr},1390 — soit en centièmes, trouvé : 1, 16.12 — calculé pour $C^{14}H^{24}N^3O^2$: N, 15,96.

(Ecole de pharmacie de Paris, laboratoire de M. le professeur Béhal.)

1^o 35. — Sur l'hordénine ; alcaloïde nouveau retiré des germes, dits touraillons, de l'orge ; par M. E. LÉGER.

Sous le nom de touraillon, on désigne en brasserie la radicule détachée du grain d'orge germée, après son passage dans l'appareil de dessiccation nommé touraille. Si l'orge et le malt provenant de la germination ont été l'objet de nombreux travaux de chimie analytique, le touraillon n'a guère été étudié. En utilisant la méthode classique de Stas, j'ai pu en retirer un alcaloïde nouveau que je propose de nommer *hordénine*.

En pratiquant la méthode sus indiquée, l'alcaloïde est obtenu en solution éthérée. Celle-ci, soumise à la distillation, laisse un résidu visqueux qui se prend bientôt en une masse cristalline. On purifie l'alcaloïde en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool, utilisant le noir animal pour la dernière cristallisation.

On peut supposer que le rendement en hordénine variera avec la température à laquelle le malt aura été desséché. Avec des touraillons provenant de malt desséché dans la touraille Lauth, ce rendement se tenait entre 4,5 et 5 pour 1000. Des touraillons provenant d'une autre brasserie, nous ont seulement fourni 2,23 pour 1000. Cette différence ne paraîtra pas surprenante si l'on songe que l'hordénine, comme nous le verrons plus loin, se volatilise à la température à laquelle le malt commence à s'altérer.

L'hordénine cristallise dans l'alcool en prismes assez volumineux dont l'aspect varie avec les conditions de la cristallisation : plus ou moins opaques quand celle-ci s'opère par refroidissement d'une solution alcoolique saturée à chaud, transparents quand le dépôt des cristaux se fait par évaporation spontanée et lente du dissolvant alcoolique. Ces derniers cristaux ont été examinés par M. Wyrouff qui a eu l'amabilité de me communiquer les résultats suivants :

« Prismes orthorhombiques. Faces observées.

$m(110)$ $g^1(010)$ et $e^1(011)$.

Les cristaux sont toujours plus ou moins allongés suivant l'axe vertical. Clivage parfait suivant g^1 .

$$0,5257:1:0,3551.$$

Angles.	Calculés.	Mesurés.
$mm(1\bar{1}0-110)$	"	*124°, 32'
$e^1e^1(0\bar{1}0-011)$	"	*140°, 54'
$e^1u(011-110)$	98°, 58'	98°, 57'

Le plan des axes optiques est parallèle à la base. A travers une lame de clivage, on voit une bissectrice négative probablement obtuse avec $2H = 102:46$. La biréfringence est très forte ».

Les cristaux de l'hordénine sont anhydres, incolores, presque insipides, fusibles à $+117^{\circ},8$ (corrigé) en un liquide incolore. Maintenu pendant longtemps à cette température ou mieux à 140-150°, l'hordénine se volatilise et peut, sans altération sensible être sublimée à la façon du camphre. Cette propriété fait que l'on ne peut dessécher l'hordénine à l'étuve en vue de son analyse. A 110°, un échantillon pulvérisé de 0^{gr},272 perd ainsi de 0^{gr},0046 à 0^{gr},0048 par heure.

Sa solution alcoolique est sans action sur la lumière polarisée; il en est de même de la solution aqueuse du sulfate.

L'hordénine se dissout abondamment dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, moins dans le benzène et peut cristalliser de ces divers solvants. Elle est un peu soluble dans l'eau, mais à peu près insoluble, à froid, dans les carbures du pétrole. Dans le tétrachlorure de carbone, elle se dissout bien à chaud, mais presque tout le produit se dépose par refroidissement quand on frotte les parois du vase où se fait l'opération.

L'hordénine est une base forte qui, non seulement, bleuit le tournesol rouge, mais encore, rougit la phtaléine du phénol et déplace, à froid, NH^3 de ses sels. L'acide sulfurique concentré ne la colore pas. Elle est à peine attaquée par la potasse en solution concentrée et chaude et même par la potasse en fusion. Par contre, elle réduit, à froid, le permanganate de potassium en solution acide et, à chaud, le nitrate d'argent ammoniacal ainsi que l'acide iodique; ce dernier avec précipitation d'iode.

La composition de l'hordénine ainsi que son poids moléculaire, calculé d'après l'analyse de ses sels, répondent à la formule $C^{10}H^{15}NO$. Elle est donc isomérique avec l'éphédrine; mais tandis que celle-ci est une base secondaire; l'hordénine, ainsi que nous le verrons plus loin, est une base tertiaire. C'est, de plus, une base monoacide; ne formant, par conséquent, qu'une seule série

e sels. Ceux que j'ai préparés sont très solubles dans l'eau ; mais nous, à l'exception du chlorhydrate, cristallisent facilement en solution aqueuse.

Le dosage de l'hydrogène et du carbone a présenté des difficultés attendues. Tandis que la formule précédente exige : H, 9.09 ; C, 2.72 ; la combustion de la matière, effectuée par la méthode habituelle ; c'est-à-dire à l'aide de CuO et en chauffant au rouge sombre, a donné H, 8.98 et C, 71.60. En opérant au rouge franc, nous avons obtenu H, 9.36 et C, 71.82.

Si donc l'hydrogène est obtenu en quantité presque théorique dans le premier cas et avec un léger excès dans le second, il y a un déficit sur le carbone de plus de 1 0/0 dans la première analyse et de près de 1 0/0 dans la seconde. En remplaçant l'oxyde de cuivre par un mélange à volumes égaux, d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb fondu et granulé et opérant au rouge vif, les nombres de carbone obtenus sont 72.47 et 72.39, mais l'hydrogène : 10.75 et 11.13 se trouve en grand excès. J'ai déjà eu l'occasion d'observer avec le chromate de plomb un plus grand excès d'hydrogène qu'avec l'oxyde de cuivre ; mais cet excès, quand on opère au rouge sombre, se tient encore dans des limites acceptables.

Au rouge vif, le chromate de plomb en fondant doit céder une certaine quantité d'eau occluse qui est retenue à plus basse température. Quoi qu'il en soit, en opérant avec CuO seul, mais au rouge f, nous avons obtenu H, 8.92 et C, 72.37.

Comme il résulte de l'analyse de ses sels que l'hordénine, base monoacide, possède le poids moléculaire 165 ; comme, de plus, elle ne peut pas renfermer moins d'un atome d'azote et d'un atome d'oxygène, le nombre de ses atomes de carbone ne peut être inférieur à 10. L'hésitation ne pourrait porter que sur l'hydrogène. Remarquons que la formule $C^{10}H^{17}NO$, qui ne renferme que 2H de plus que la formule proposée, exigerait 10.17 d'hydrogène et seulement 71.85 de carbone c'est-à-dire moins que ce qui a été trouvé dans la majorité des cas, ce qui est invraisemblable. Ces considérations nous font admettre comme exacte la formule $C^{10}H^{15}NO$. Dosage de l'azote — calculé : 8.48 — trouvé : 9.08.

Sels. — Le sulfate $(C^{10}H^{15}NO)_2SO_4H_2 + H_2O$ cristallise en aiguilles prismatiques. Ce sel se dissout facilement, à chaud, dans l'alcool à 80° et cristallise presque totalement par refroidissement. Dans l'alcool à 95°, il est très peu soluble, même à chaud. — *analyse.* Sel desséché, trouvé : SO_4H_2 , 23.18 ; calculé : 22.89. — Eau de cristallisation, trouvé : 7.60 ; calculé : 6.40.

Le chlorhydrate $(C^{10}H^{15}NO), HCl$ est extrêmement soluble dans

l'eau ; il cristallise dans l'alcool à 90° en fines aiguilles anhydres. — *Analyse*, trouvé : HCl, 18.04 ; calculé : 18.11.

Le *bromhydrate* $C^{10}H^{15}NO$, HBr forme de très longues aiguilles prismatiques, anhydres, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool à 90°. — *Analyse*, trouvé : HBr, 32.82 ; calculé, 33.33.

L'*iodhydrate* $C^{10}H^{15}NO$, HI cristallise en prismes allongés, anhydres, un peu moins solubles dans l'eau que ceux du bromhydrate, peu solubles dans l'alcool à 90°. — *Analyse*, trouvé : HI, 43.63 ; calculé : 43.68.

Dérivé alcoylé. — L'*iodométhylate* $C^{10}H^{15}NO$, CH_3I peut se préparer en abandonnant pendant 24 h. un mélange de 2 gr. de base, 2 gr. CH_3I et 20 cc. d'éther. On obtient ainsi un précipité cristallin blanc qui est essoré, lavé à l'éther et cristallisé dans l'eau bouillante. Par refroidissement, on obtient des prismes courts, d'un blanc mat, anhydres.

On peut encore dissoudre, à chaud, 25 gr. de base dans 50 cc. d'alcool méthylique, on laisse refroidir. Le ballon étant relié à un réfrigérant disposé à reflux, on introduit peu à peu dans la solution, à l'aide d'un tube à brome, 25 gr. de CH_3I . La combinaison s'effectue immédiatement avec un dégagement de chaleur suffisant pour amener l'ébullition du liquide. En même temps, il se fait un abondant dépôt cristallin d'iodométhylate. Le volume du précipité n'augmente pas si l'on maintient l'ébullition pendant 1 h. On laisse reposer 24 h. La presque totalité de la combinaison s'est déposée. On essore et on lave à l'alcool méthylique. Une seule cristallisation dans l'eau fournit le produit pur.

Le même iodométhylate s'obtient en chauffant pendant 3 h. à 100° en tube scellé, l'hordénine avec un très grand excès de CH_3I . Le produit de la réaction est divisé à l'aide d'éther, essoré, lavé à l'éther et cristallisé dans l'eau. — *Analyse*, trouvé : I, 41.27, 41.17 et 41.02 ; calculé : 41.36. — Les trois dosages d'iode se rapportent à l'iodométhylate préparé par trois méthodes différentes.

L'hordénine ne pouvant fixer qu'une seule molécule de CH_3I est donc bien une base tertiaire.

Dérivé acidylé. — L'*acétylhordénine* s'obtient en chauffant pendant 4 h., à 100-110°, un mélange de 8 gr. d'hordénine et de 12 gr. d'anhydride acétique. Après refroidissement, on étend d'eau, on sursature par NH_3 , puis on extrait à l'éther. La solution étherée, distillée, laisse un résidu sirupeux incristallisable, à réaction fortement alcaline. Le sulfate, obtenu par saturation de la base acé-

tylée par SO^4H^2 est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool, incristallisable.

Ce sulfate, séché sur SO^4H^2 , est repris par l'alcool absolu chaud. Par refroidissement, il se dépose des cristaux constitués par du sulfate d'hordénine. Après 12 h., ces cristaux sont séparés et le liquide, additionné d'éther jusqu'à trouble persistant, laisse déposer de nouveaux cristaux qui sont séparés comme les premiers. Enfin, la solution, étant distillée, laisse un résidu sirupeux extrêmement soluble dans l'eau ou dans l'alcool, même absolu. A la solution aqueuse concentrée de ce sulfate, on ajoute une solution de 4^{gr},50 de NaI dans le moins d'eau possible. En agitant, on provoque la formation d'une abondante cristallisation d'iodhydrate de la base acétylée.

L'iodhydrate d'acétylhordénine $\text{C}^{10}\text{H}^{14}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})\text{NO}$, HI est purifié par une cristallisation dans l'alcool à 90°, suivie d'une seconde cristallisation dans l'eau. Il se dépose en cristaux tabulaires, anhydres, d'un blanc toujours un peu jaunâtre, très solubles dans l'alcool, surtout à chaud, très peu solubles dans l'eau froide. — Analyse, trouvé : HI, 37.82 ; calculé : 38.20.

Des expériences sont en cours d'exécution pour arriver à la connaissance de la constitution de l'hordénine. Dès maintenant, il est établi que son atome d'azote est tertiaire et que son atome d'oxygène existe dans la molécule sous forme d'oxhydrile. L'hordénine présente, en outre, un caractère phénolique très accentué. Elle se dissout dans les alcalis caustiques, et, comme conséquence, ceux-ci ne précipitent pas les solutions moyennement concentrées de ses sels. L'ammoniaque et les carbonates alcalins ne troublent pas immédiatement les solutions salines d'hordénine ; dans les deux cas, la base se dépose peu à peu sous forme de poudre nettement cristalline. La solution du sulfate d'hordénine se colore faiblement en violet bleu par le perchlorure de fer.

L'étude des propriétés physiologiques du sulfate d'hordénine a été entreprise par M. L. Camus. Un résumé de cette étude a paru dans les *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*, 1906, n° du 8 janvier et suivants.

N° 36. — Nouveau procédé de recherche du fluor dans les substances alimentaires ; par MM. J. VILLE et E. DERRIEN.

Depuis longtemps déjà les composés du fluor : les fluoborates, les fluosilicates, mais plus particulièrement les fluorures alcalins, sont

employés comme antiseptiques, et leur emploi pour la conservation des matières alimentaires tend de plus en plus à se généraliser.

Pour déceler la présence du fluor dans ces substances plusieurs méthodes ont été proposées par différents auteurs [Surre (1) G. Nivière et A. Hubert (2); A. Leys (3); J. Froidevaux (4); Treadwell et Koch (5); Blarez (6)], mais ces méthodes comportent des opérations plus ou moins longues et compliquées.

La nouvelle méthode que nous proposons offre l'avantage d'être très simple et très rapide, en même temps que fort sensible.

Principe de la méthode. — Cette méthode est basée sur le fait, que nous avons déjà signalé (7), relatif à la modification que le fluorure de sodium imprime au spectre d'absorption de la méthémoglobine et qui se manifeste par la disparition de ce spectre et son remplacement par un nouveau spectre d'absorption essentiellement caractérisé par une bande, dans le rouge orangé, très nette et bien délimitée, située assez à droite de la bande, dans le rouge de la méthémoglobine et bien plus foncée que cette dernière.

Ce remplacement de la bande, dans le rouge, de la méthémoglobine par une bande à droite, dans le rouge orangé, est le phénomène le plus facile à saisir dans la modification en question, corrélative de la formation d'une combinaison particulière, la méthémoglobine fluorée, que nous avons obtenue à l'état cristallisé (8). Le spectre d'absorption de cette combinaison fluorée présente en effet une seconde bande, à l'union du vert et du bleu, mais cette bande, plus large que celle placée dans le rouge orangé, est bien moins nette et bien moins délimitée que cette dernière. Aussi ne sera-t-il question, dans les développements qui suivent, que de la bande dans le rouge orangé, représentant la caractéristique spectrale de la méthémoglobine fluorée et que, pour plus de simplicité, nous appellerons *bande de Menzies* (9).

(1) SURRE, *Moniteur scient. Quesneville*, 1894, p. 258.

(2) G. NIVIÈRE et A. HUBERT, *Moniteur scient. Quesneville*, 1895, p. 324.

(3) A. LEYS, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1904, t. 19, p. 238.

(4) J. FROIDEVAUX, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1904, t. 20, p. 11.

(5) TREADWELL et KOCH, *Zeit. anal. Ch.*, t. 43, p. 469.

(6) BLAREZ, *Bull. des trav. de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, 1904, p. 321.

(7) J. VILLE et E. DERRIEN, *C. R.*, t. 140, p. 743.

(8) J. VILLE et E. DERRIEN, *C. R.*, t. 140, p. 1195.

(9) Menzies a signalé le premier cette bande sans en connaître la nature exacte. Nous avons montré qu'elle est due à une combinaison fluorée de la méthémoglobine [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 854].

La modification dont il est question se produit aussi bien avec les fluoborates et les fluosilicates alcalins qu'avec les fluorures.

Technique opératoire. — L'application de cette méthode comporte ainsi l'emploi de méthémoglobine, comme réactif indicateur de la présence du fluor. A cet effet on laque du sang défibriné d'abattoir par addition de quatre fois son volume d'une solution d'oxalate de potassium au millième (1), on filtre et on méthémoglobinise en dissolvant une petite pincée de ferricyanure de potassium dans 50 cc. de filtrat sanguin. Pour la facilité de l'exposition, nous désignerons sous le nom de *sang-réactif* cette solution au cinquième de sang méthémoglobinisé.

Ce *sang-réactif* sera employé à raison de 1 cc. à 1^{cc},5 pour 25 cc. de liquide en expérience.

Pour l'examen spectroscopique on peut se borner à faire usage de tubes à essais de 15 millimètres de diamètre environ, que l'on appliquera contre la fente du spectroscope, après y avoir introduit le liquide dans lequel on recherche le fluor.

Il conviendra, pour la commodité de l'observation, de repérer à l'avance, sur l'échelle du micromètre du spectroscope, la position de la bande, dans le rouge de la méthémoglobine et celle de la bande, dans le rouge orangé de la méthémoglobine fluorée (*bande de Menzies*). Si l'on fait usage d'un spectroscope dépourvu de micromètre, on opérera par comparaison avec un tube témoin d'égale diamètre, renfermant une solution de sang méthémoglobinisé de même dilution que celle du liquide analysé (1 cc. à 1^{cc},5 de *sang-réactif* pour 25 cc. d'eau distillée).

Le *sang réactif* peut être appliqué à la recherche du fluor dans les différentes substances alimentaires. Pour le cas spécial des vins, on peut opérer, comme nous l'indiquerons, avec du sang méthémoglobinisé par du bioxyde de manganèse précipité.

Il va sans dire que l'application du *sang-réactif* ne peut être faite que sur un liquide limpide, non coloré et débarrassé au préalable, s'il y a lieu, de toutes substances pouvant précipiter soit le réactif, soit les composés fluorés.

Nous avons appliqué cette nouvelle méthode à la recherche du fluor dans : les vins, les bières, les laits, les beurres, les graisses, les viandes.

(1) L'emploi de cette solution d'oxalate de potassium pour le laquage du sang offre l'avantage d'éliminer les sels de calcium qui se trouvent dans le sang défibriné et qui précipiteraient, plus ou moins complètement, les composés fluorés contenus dans les produits analysés.

I. *Recherche dans les vins.* — Il faut en premier lieu débarrasser les vins de leur alcool, lequel, surtout en milieu acide, pourrait précipiter d'une manière plus ou moins complète le *sang-réactif*.

Pour la même raison il est essentiel, en l'espèce, d'éliminer les principes colorés ou incolores, appartenant à la classe des tannins, que l'on trouve dans les vins. Mais on ne pouvait, pour cela, songer à faire usage du sous-acétate de plomb ou du noir commercial, ces corps transformant les composés fluorés solubles en sels plombiques ou calciques insolubles. Nous avons assuré l'élimination de ces matières astringentes à l'aide du bioxyde de manganèse *précipité* pur (1) et de l'albumine d'œuf, employés soit en même temps soit isolément.

a) *Vins rouges.* — On obtient une décoloration suffisante des vins rouges par l'emploi du bioxyde de manganèse *précipité*, lequel à cet état se montre très actif. Ce bioxyde offre en outre, en la circonstance, comme nous l'avons observé, l'avantage de méthémoglobiner, en présence de l'acidité du vin, la matière colorante du sang (2).

Nous avons constaté que le caractère optique, sur lequel se trouve basée notre méthode de recherche, devient plus sensible et plus persistant quand on précipite les composés taniques du vin par le concours du bioxyde de manganèse *précipité* et de l'albumine d'œuf; dans ce cas, au lieu de méthémoglobiner le sang par le bioxyde de manganèse, il est préférable de faire intervenir du sang préalablement méthémoglobiné par du ferri-cyanure de potassium, du *sang réactif*.

Voici les conditions d'expérience que nous avons reconnues être les meilleures pour l'application de notre méthode :

1° On chauffe à l'ébullition un certain volume de vin (100 cc. environ) et on le réduit à la moitié ou au tiers, de manière à chasser l'alcool. On laisse refroidir et on ramène au volume primitif par addition d'eau distillée. On prend 50 cc. environ de ce vin privé d'alcool, on agite avec 1 gr. de bioxyde de manganèse *précipité*.

(1) Nous avons opéré avec du bioxyde de manganèse *précipité*, bien lavé obtenu en ajoutant jusqu'à coloration rose persistante, une solution de permanganate de potassium à une dissolution d'un sel manganoux.

(2) Nous avons constaté que ce bioxyde de manganèse, mis en suspension, à la dose de 0^{gr},40 pour 100 cc. environ, dans une solution de crème de tartre ou 4 0/00 contenant du sang au centième, méthémoglobine facilement l'oxyhémoglobine.

pité pur et on filtre. A 25 cc. de filtrat on ajoute environ 0^{gr},10 de bioxyde (1) et, en agitant, on verse 1 cc. à 1^{cc},5 de sang laqué au cinquième (sang défibriné additionné de quatre fois son volume d'une solution d'oxalate de potassium à 1 pour 1000). Après filtration le liquide est soumis à l'examen spectroscopique.

En expérimentant ainsi avec différents vins rouges, additionnés de 0^{gr},08 à 0^{gr},10 de fluorure de sodium par litre, nous avons obtenu, la *bande de Menzies* très nette et visible pendant 1 heure environ.

2° On rend le phénomène optique plus persistant et même plus intense, en faisant agir successivement, sur le vin, du bioxyde de manganèse précipité et une solution de blanc d'œuf (2).

On traite un certain volume de vin privé d'alcool (100 cc. environ) par 2 gr. de bioxyde précipité, on agite et on filtre. On prend 50 cc. environ de filtrat, on y ajoute 5 cc. d'une solution d'albumine d'œuf à 1/3 (blanc d'œuf dissous dans deux fois son volume d'une solution d'oxalate de potassium (3) à 1 0/0 et filtré), on agite, on chauffe jusqu'à l'ébullition pour coaguler l'excès d'albumine et, après refroidissement, on décante le liquide sur un filtre. On prélève environ 25 cc. de filtrat auxquels on ajoute 1 cc. à 1^{cc},5 de *sang réactif* et on examine au spectroscope.

Avec des vins renfermant de 0^{gr},08 à 0^{gr},10 de fluorure de sodium par litre, la *bande de Menzies* apparaît très foncée et conserve sensiblement son intensité première pendant environ deux heures ; ce n'est qu'à la longue qu'elle s'atténue et elle est encore visible après 24 heures.

Ce procédé est applicable à des vins renfermant une quantité moindre de fluorure de sodium, de 0^{gr},03 à 0^{gr},05 par litre, mais dans ce cas, il faudra à 25 cc. de liquide ajouter au plus un demi centimètre cube de *sang réactif* et faire l'examen au spectroscope, avec un tube plus large (par exemple un tube de Violette pour essais de sucre).

(1) On pourrait à la rigueur, dans une seule et même opération, décolorer le vin et méthémoglobiner le sang par le bioxyde précipité, mais l'expérience nous a montré que, en opérant ainsi, on obtient une bande fugace, ne pouvant être observée que quelques instants. Au contraire, si l'on opère en deux temps, comme nous l'indiquons, la méthémoglobinisation du sang se fait séparément à l'aide d'une petite quantité de bioxyde et le phénomène optique se maintient alors pendant un temps assez long.

(2) Dans ces conditions nous avons pu obtenir des liquides *complètement incolores*.

(3) On élimine ainsi les sels du blanc d'œuf pouvant former des fluorures insolubles.

Au reste, la présence d'une très faible quantité de fluorure serait indiquée par l'élargissement, à droite, de la bande dans le rouge de la méthémoglobine, par suite de la superposition des deux bandes de la méthémoglobine et de la méthémoglobine fluorée. L'attention serait ainsi mise en éveil et, dans ce cas, il faudrait opérer avec du vin concentré, c'est-à-dire réduit par l'ébullition pour chasser l'alcool et non ramené, par addition d'eau, à son volume primitif.

Les vins additionnés de fluoborates ou de fluosilicates alcalins se comportent comme les vins qui contiennent des fluorures.

b) Vins blancs doux. — On procèdera comme pour les vins rouges, en donnant, toutefois, la préférence au mode opératoire 2°.

Avec des vins additionnés de 0^{gr},08 à 0^{gr},10 de fluorure de sodium par litre, on observe, très nette et très foncée, la *bande de Menzies*, dont l'intensité ne s'atténue qu'à la longue et qui reste visible pendant un temps très long.

En opérant avec des vins ne contenant que 0^{gr},05 de fluorure par litre, nous avons observé la bande en question, moins intense il est vrai qu'avec des vins plus fluorés, mais visible pendant plus de 48 heures.

Comme nous l'avons fait observer pour les vins rouges, la présence de très faibles quantités de fluorure se manifesterait par un élargissement, à droite, de la bande dans le rouge de la méthémoglobine; en pareil cas, on opérera sur du vin concentré par évaporation.

C) Vins blancs secs. — Pour rechercher, par notre méthode, la présence du fluor dans les vins blancs secs, on pourrait se borner à faire intervenir le bioxyde de manganèse précipité, d'après les indications du mode opératoire 1°, décrit pour les vins rouges; mais la bande d'absorption, obtenue dans ces conditions, est très fugace et ne se maintient que quelques minutes: aussi, sera-t-il préférable d'opérer avec le bioxyde et l'albumine. Toutefois, dans le cas des vins blancs secs, l'expérience nous a montré que, contrairement à ce qui se passe pour les vins rouges et les vins blancs doux, il fallait traiter le vin successivement par l'albumine et le bioxyde, en commençant par l'albumine.

Prendre 100 cc. de vin blanc privé d'alcool, ajouter 10 cc. de la solution de blanc d'œuf à 1/3, porter à l'ébullition et, après refroidissement, décanté sur un filtre. Prélever 50 cc. de filtrat, agiter

avec 1 gr. de bioxyde et filtrer de nouveau. Recueillir 25 cc. de liquide filtré auxquels on ajoute 1 cc. à 1^{cc},5 de *sang réactif*.

Le liquide, observé au spectroscope, sous une épaisseur de 15 mm. environ, présente, avec les vins fluorés à 0^{gr},08 ou 0^{gr},10 par litre, la *bande de Menzies*, bande très foncée, s'affaiblissant plus vite que dans les cas précédents et se maintenant visible pendant environ 2 heures.

II. *Recherche dans les bières.* — Pour cette recherche, il suffit d'opérer sur le liquide privé d'alcool et d'acide carbonique, sans avoir à faire intervenir le bioxyde de manganèse et l'albumine d'œuf.

On porte à l'ébullition 50 cc. de bière environ et on réduit à peu près de moitié pour chasser l'alcool et l'acide carbonique. Après refroidissement, on ramène au volume primitif, par addition d'eau distillée. A 25 cc. de ce liquide on ajoute 1 cc. à 1^{cc},5 de *sang-réactif*; on obtient très nettement la *bande de Menzies*, qui se maintient visible durant plusieurs jours.

III. *Recherche dans les laits.* — Le mode opératoire est, dans ce cas, très simple et très rapide; il suffit de séparer la caséine par acidification du lait et d'ajouter du *sang-réactif* au sérum séparé par filtration.

Il convient d'acidifier le lait par de l'acide oxalique; on évite ainsi l'inconvénient qu'offrirait l'emploi d'un autre acide, tel que l'acide acétique, de dissoudre les sels de calcium insolubles contenus dans le lait et d'entraîner ainsi la précipitation plus ou moins complète des composés fluorés ayant pu être ajoutés à cette substance alimentaire.

Prendre 50 cc. de lait environ, ajouter goutte à goutte, en agitant, 4 cc. environ d'une solution d'acide oxalique à 5 0/0, chauffer quelques instants au bain-marie pour faciliter la réunion du coagulum, qui se séparera en un caillot compact, refroidir et jeter sur un filtre mouillé. Prélever 25 cc. de petit lait, y ajouter 1 cc. à 1^{cc},5 de *sang-réactif* et soumettre à l'examen spectroscopique.

Avec des laits renfermant environ de 0^{gr},50 à 1 gr. de fluorure de sodium par litre, on obtient la *bande de Menzies*, très nette et très intense; elle se maintient visible pendant plusieurs jours sans perdre beaucoup de son intensité première. Lorsque les laits renferment une quantité moindre de fluorure, 0^{gr},05 à 0^{gr},10 par litre, on obtient encore très nettement cette bande, moins persistante, il est vrai, mais visible durant plusieurs heures.

IV. *Recherche dans les beurres et les graisses.* — Les condi-

tions d'expérience sont encore plus simples que dans le cas précédent. Il suffit, en effet, de fondre un peu de beurre ou de graisse dans une petite quantité d'eau chaude, de laisser quelques instants en contact en agitant, puis de filtrer après refroidissement. On prélève 25 cc. de filtrat, on ajoute 1 cc. à 1^{cc}.5 de *sang-réactif* et on examine au spectroscope. Nous avons pu ainsi déceler la présence de très faibles quantités de composés fluorés ajoutés à ces produits.

V. *Recherche dans les viandes.* — Les composés fluorés pourraient être répandus sur la viande à la façon des produits, à base de borax et d'acide borique, qui ont été employés, sous le nom de sels de conserve, comme antiseptiques pour la conservation des viandes. Il suffirait, en pareil cas, d'entraîner cette poudre par un jet de pissette et de traiter cette eau de lavage par du *sang-réactif*.

Mais, comme ce procédé de conservation n'offre qu'une efficacité de faible durée, les composés fluorés, comme on le fait pour les sels de conserve, pourraient être employés à l'état de solutions convenablement concentrées, dans lesquelles les viandes seraient immergées. Dans ce cas, on procèdera de la manière suivante :

Prendre un morceau de viande, la couper en menus fragments, ou mieux la raper et la réduire en pulpe avec le tranchant d'un couteau. Placer cette pulpe dans une capsule avec de l'eau distillée et chauffer lentement jusqu'à l'ébullition. Après quelques bouillons, laisser refroidir et filtrer. Traiter le liquide filtré par du *sang-réactif* et examiner au spectroscope.

Nous avons opéré avec de la viande maintenue pendant trois jours dans une solution de fluorure de sodium à 2 0/0. Après ce temps de macération, une partie de la viande a été simplement essuyée, l'autre partie a été d'abord bien lavée à l'eau distillée. Chacune des deux portions a été ensuite réduite en pulpe et traitée suivant le mode opératoire ci-dessus décrit. Dans les deux cas, nous avons obtenu la *bande de Menzies* très nette, très foncée et visible pendant plusieurs jours.

En résumé, le procédé que nous proposons pour la recherche du fluor dans les matières alimentaires offre, sur les procédés connus, l'avantage d'être d'une application très simple et très rapide. Il présente également une grande sensibilité comme l'ont montré les résultats que nous avons indiqués à cet égard. Aussi, nous semble-t-il pouvoir être pratiquement applicable à la recherche du fluor dans les substances qui entrent dans l'alimentation.

**N° 37. — Sur les laits traités par l'eau oxygénée ;
par Paul ADAM.**

On peut reconnaître la présence de l'eau oxygénée dans le lait par deux sortes de méthodes.

Dans la première, le lait est passif et l'essai se fait avec les réactifs employés en chimie minérale, acide chromique, acide vanadique, etc.

Dans les autres méthodes, applicables seulement au lait cru, celui-ci intervient par ses diastases et concourt à la réaction. C'est en somme l'application à un autre objet de certains des procédés employés pour distinguer un lait cru d'un lait cuit.

On sait qu'en présence d'eau oxygénée les laits crus donnent une coloration rouge grenat avec le gaïacol, et bleue avec la paraphénylène-diamine. Si donc on obtient les mêmes colorations avec le gaïacol seul ou avec la paraphénylène-diamine seule, c'est que le lait contient de l'eau oxygénée.

Les travaux de MM. Nicolle, Adolphe Renard, Monvoisin, etc., ont montré qu'en général, l'eau oxygénée ajoutée au lait a disparu au bout de 6 à 8 heures, à moins que la quantité n'en ait été très grande.

Quoi qu'il en soit, dans la pratique, un lait traité par l'eau oxygénée et que par abréviation nous appellerons un lait oxygéné, ne renferme plus cet antiseptique au moment de l'analyse ; et, comme l'addition au lait de tout agent conservateur est interdite par les règlements sanitaires, il importe de pouvoir déterminer si un lait, ne renfermant pas d'eau oxygénée, a été traité par ce corps.

Nous avons pensé que les diverses diastases du lait devaient présenter des résistances inégales à l'action de l'eau oxygénée, et que les diastases réductrices devaient être les premières attaquées.

Pour vérifier cette hypothèse, il a suffi d'avoir recours aux réactions employées pour distinguer un lait cru d'un lait chauffé, et ce sont celles indiquées par M. Dupouy et par M. Schardinger qui se sont montrées les plus sensibles.

Dès 1897, M. Dupouy a préconisé la réaction, dite de Storch, à la paraphénylène-diamine. On chauffe à 36-40° pendant 10 minutes, 5 cc. de lait auquel on a ajouté une goutte d'eau oxygénée et deux gouttes de solution aqueuse à 2 0/0 de paraphénylène-diamine, on a une coloration bleue, seulement avec le lait cru.

Comme la solution de paraphénylène-diamine est très altérable, M. Dupouy a cherché un réactif plus stable, et a choisi le gaïacol

que M. Bourquelot avait trouvé très avantageux dans ses recherches sur les oxydases des champignons. Il convient d'opérer ainsi : la solution aqueuse de gaïacol à 1 0 0 est ajoutée au lait à volume égal, et le mélange maintenu 10 minutes à 36-40° après addition d'une goutte d'eau oxygénée pour 10 cc. de liquide : coloration rouge grenat avec le lait cru. Dans nos expériences ce réactif s'est montré moins sensible que le précédent.

Le réactif de M. Schardinger se prépare de la façon suivante :

Solution alcoolique concentré de bleu de méthylène..	5 ^{cc}
Formol.....	5
Eau distillée	190

L'aldéhyde acétique peut remplacer le formol avec avantage. On chauffe 5 cc. de lait avec 6 gouttes de réactif à 40-42° pendant 10 minutes. Si le lait est cru, le mélange primitivement bleu turquoise devient lilas clair.

Nos expériences ont montré que, si l'eau oxygénée disparaît rapidement dans le lait, comme il a été dit, la diastase qui agit sur elle et que nous appellerons la diastase oxydante, mais qu'il ne faut pas confondre avec les oxydases de M. Bertrand, persiste longtemps, tandis que la diastase réductrice, celle qui agit sur le bleu de méthylène, est instantanément détruite par l'eau oxygénée.

Les essais ont été faits comparativement sur des laits purs et sur des laits additionnés de 1, 2 et 5 0/0 d'eau oxygénée à 8 volumes et datant du jour même, d'un, de deux..., de douze jours, et conservés au dehors par des températures qui ne se sont guère écartées de 0 à 5°.

Dans un lait de la veille, l'eau oxygénée n'est plus décelable par le gaïacol. La paraphénylène-diamine l'a retrouvée deux fois sur six dans des laits à 10/0 d'eau oxygénée et toujours dans des laits à 5 0/0. Après trois jours, le lait oxygéné à 1 0/0 n'a jamais réagi avec la paraphénylène-diamine seule. Certains laits oxygénés à 5 0/0 ont donné encore une faible réaction après trois ou quatre jours.

Mais n'insistons pas sur ces faits connus et cherchons les différences de réactions entre un lait n'ayant jamais été traité par l'eau oxygénée et un lait ayant contenu de l'eau oxygénée mais n'en contenant plus.

Le gaïacol additionné d'eau oxygénée donne encore la coloration grenat avec un lait non oxygéné vieux de trois jours. Après quatre ou cinq jours, la réaction réussit quelquefois, mais pas constamment.

La réaction est nette avec les laits oxygénés à 1 0/0 datant de trois jours ; elle est faible du quatrième au cinquième jour. Les laits oxygénés à 2 et 5 0/0 donnent moins longtemps la réaction. Dès le troisième jour, elle peut faire défaut.

La paraphénylène-diamine, en présence d'eau oxygénée, donne nettement la coloration bleue avec les laits non oxygénés, jusqu'au huitième jour. Avec les laits oxygénés la réaction réussit jusqu'au cinquième jour.

Donc, jusqu'au cinquième jour, les réactions dues aux diastases oxydantes sont les mêmes pour les laits crus, que ces laits aient été traités ou non par l'eau oxygénée.

Mais il n'en est plus de même pour les réactions où entre en jeu la diastase réductrice.

Un lait non oxygéné, quelle que soit son ancienneté, produit toujours la décoloration du réactif de Schardinger (bleu de méthylène-aldéhyde). Mais un lait additionné d'eau oxygénée *à l'instant même* ou depuis cinq jours, ne provoque aucune décoloration. Ce n'est qu'au bout de cinq jours pour les laits oxygénés à 1 0/0, et de six jours pour les laits à 5 0/0 que, dans nos expériences, la décoloration s'est produite, parce qu'alors ces laits étaient envahis par les bactéries de la putréfaction, et Neissler a montré que celles-ci secrètent des substances réductrices qui décolorent le réactif.

Donc l'eau oxygénée détruit immédiatement la diastase réductrice, et on pourrait confondre un lait oxygéné avec un lait cuit. Mais la persistance de la réaction avec la paraphénylène-diamine et l'eau oxygénée montre que la diastase oxydante a résisté et reste là pour témoigner que le lait est cru.

Ajoutons que le réactif de Schardinger, pas plus que le bleu de méthylène sans aldéhyde, n'est pas décoloré par l'eau oxygénée, même ajoutée en très grand excès.

Conclusions. — Voici, en résumé, comment se comportent vis-à-vis des réactifs étudiés, un lait non oxygéné frais ou altéré, un lait oxygéné récent ou ancien, et un lait cuit.

1° Un lait cru, non traité par l'eau oxygénée, devient, en présence d'eau oxygénée, rouge-grenat par le gaïacol, bleu par la paraphénylène-diamine. Il décolore le bleu de méthylène en présence des aldéhydes ;

2° Le même lait cru, altéré, ne donne plus les colorations normales avec les deux premiers réactifs. Il décolore encore le réactif de Schardinger ;

3° Un lait cru, contenant de l'eau oxygénée, donne la réaction

colorée avec le gaïacol seul, ou avec la paraphénylène-diamine seule. Il ne change pas la couleur du réactif de Schardinger ;

4° Un lait cru ayant été traité par l'eau oxygénée, mais n'en contenant plus, donne, si on lui en rajoute, les mêmes réactions que le lait pur, par le gaïacol et surtout par la paraphénylène-amine. Mais il ne décolore pas le réactif de bleu de méthylène-aldéhyde, à moins qu'il ne soit putréfié ;

5° Un lait cuit ne donne aucune des réactions précédentes.

Remarque. — Ces réactions s'expliquent bien dans l'hypothèse que la diastase réductrice du lait est seule détruite par l'agent oxydant, ce qui paraît naturel. Dans quelques ouvrages traitant de l'analyse du lait, ces diverses réactions, dues à des causes toutes différentes, ont été parfois confondues entre elles. On dit, par exemple, qu'un lait oxygéné ancien ne se colore plus par la paraphénylène-diamine et l'eau oxygénée, et décolore le réactif de Schardinger, alors que c'est l'inverse qui se produit.

N° 38. — Le dosage de petites quantités d'ammoniaque en présence d'urée ; par M. FRENKEL.

Il n'est pas possible de séparer l'ammoniaque d'avec l'urée par distillation avec un alcali. Faire bouillir l'urine, par ex., avec du carbonate de soude ou avec de la magnésie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, comme le recommande Yvon (1), ne mène jamais au but pour la raison que tant que la solution contient de l'urée, il y aura toujours dégagement d'ammoniaque. J'ai observé qu'une solution d'urée pure à 2 0/0 dégage, pendant l'ébullition, constamment de petites quantités d'ammoniaque. Distillée dans le vide la solution se décompose également, si la température monte à 40°.

Les vapeurs qui se dégagent pendant l'ébullition de n'importe quelle urine, fût-elle même très acide, sont toujours ammoniacales.

Il faut donc renoncer au dosage de l'ammoniaque par distillation en présence d'urée.

Le seul procédé exact du dosage de l'ammoniaque en présence de l'urée, est celui de Schlösing, basé sur la mise en liberté de l'ammoniaque par le lait de chaux à froid. L'inconvénient de la méthode, c'est sa lenteur. Pour qu'il y ait absorption complète de l'ammoniaque par l'acide titré, il faut attendre bien 60 heures.

(1) YVON, *Mannuel clin. de l'analyse d'urines*, 1893, p. 185.

J'ai modifié le procédé dans ce sens que tout le dosage ne dure que 2 heures. L'opération se fait automatiquement et ne demande pas de surveillance. Les résultats sont exacts, à la condition d'opérer sur des solutions ne contenant pas plus de 1 gr. NH_3 par litre, et de n'employer pour chaque détermination pas plus de 25 cc. de cette solution.

J'opère comme suit :

Un cristalliseur, de 120 mm. de diamètre et de 45 mm. de hauteur, à bord rodé, est surmonté par un entonnoir sphérique à bord également rodé. Avec de l'axonge l'on obtient une fermeture hermétique. L'entonnoir porte une large ouverture bouchée par un bouchon en caoutchouc deux fois percé. Par un des trous passe un tube de 10 mm. diam. int., touchant le fond du cristalliseur. Ce tube est relié extérieurement avec deux flacons-laveurs, dont l'un contient de l'acide sulfurique pour retenir l'ammoniaque de l'air, dont l'autre contient de la potasse concentrée pour arrêter l'acide carbonique. Par le deuxième trou du bouchon passe un tube de 10 mm. diam. int., se terminant au ras de la surface intérieure du bouchon. Ce tube est relié avec une fiole conique de capacité de 250 cc. env. Un tube effilé passe jusqu'au fond de la fiole, un autre tube court est relié avec la trompe.

Le cristalliseur reçoit 25 cc. de lait de chaux assez fluide et 25 cc. de la solution à analyser. La fiole conique contient 25 cc. d'acide sulfurique décimorale. On fait alors passer un courant d'air à travers l'appareil, pendant 2 heures. Après quoi, l'on titre l'acide avec de la soude décimorale en se servant de l'indicateur que l'on préfère. Le tournesol sensible m'a paru le plus recommandable pour ce dosage.

L'essai avec une solution d'urée pure m'a convaincu que, dans les conditions indiquées, la production d'ammoniaque est nulle.

A l'appui de l'exactitude du procédé, je cite les résultats suivants.

Urine.	Trouvé. 2 h.	Procédé Schlösing.	
		48 h.	60 h.
I. NH_3 par litre.....	0,680 ^{gr}	0,636 ^{gr}	0,678 ^{gr}
II. NH_3 par litre.....	0,459	0,408	0,455

J'ai observé que dans la première heure la grande partie d'ammoniaque est dégagée, mais que, pour en expulser les dernières traces, il fallait prolonger l'aspiration encore pendant 1 heure.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Action du silicium sur l'aluminium pur ; son action sur l'aluminium impur : silicoaluminures ; Em. VIGOUROUX (*C. R.*, t. 141, p. 951 ; 4.12.1905). — Le silicium ne se combine pas avec l'aluminium pur, mais on peut obtenir des combinaisons ternaires de silicium, aluminium et un troisième métal. Ces *silicoaluminures* se préparent soit par fusion directe des trois éléments mélangés ; soit par la réduction aluminothermique de silicates ou de mélanges de silice et d'oxyde du métal ; soit en faisant réagir l'aluminium sur le fluorure double de silicium et de potassium, mélangé avec des métaux, des oxydes ou des sulfures. Pour les isoler, on peut traiter l'alliage brut par une lessive étendue de soude. Les silicoaluminures présentent l'éclat métallique, sont lourds, durs et cassants. Un certain nombre ont pu être fondus au four à réverbère dans un courant d'H. Les acides étendus en attaquent quelques-uns avec formation de silice ; la plupart cependant résistent aux acides, même concentrés. Tous sont inattaqués par les alcalis en solution.

Parmi les métaux essayés, le plomb, l'étain, l'antimoine et le bismuth seuls n'ont pas donné de silicoaluminures.

R. MARQUIS.

Sur l'oxyde salin du nickel ; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 141, p. 1232 ; 26.12.1905). — L'auteur discute et réfute les conclusions d'un travail de Bellucci et Clavari dans lequel ces auteurs nient l'existence de l'oxyde salin de nickel Ni^3O^4 . Il montre que l'existence de ce composé, préparé par lui autrefois en chauffant le chlorure de nickel dans un courant d'oxygène vers 350-400°, ne saurait être mise en doute.

R. MARQUIS.

Sur deux iodomercurates de lithine ; A. DUBOIN (*C. R.*, t. 141, p. 1015 ; 11.12.1905). — En abandonnant à elle-même une solution aqueuse saturée d'iodure de lithine et d'iodure mercurique, on voit se former de longues et fines aiguilles dont la composition est exprimée par la formule $2\text{LiI}, \text{HgI}_2, 6\text{H}_2\text{O}$. Les eaux-mères de ces aiguilles abandonnent sous l'influence d'un refroidissement

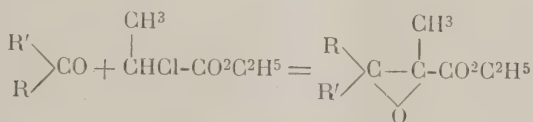
vers 8°, des cristaux en forme de prismes peu allongés, très mous, dont la composition correspond à $2\text{LiI}, \text{HgI}_2, 8\text{H}_2\text{O}$. Les aiguilles ont une densité de 3,26 à 0° ; les prismes, une densité de 2,95 à 0°. Ces iodomercurates sont décomposés par l'eau. Ils sont solubles sans décomposition dans un certain nombre de liquides organiques : alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, isobutylique, amylique, allylique ; glycérine, aldéhyde acétique ; acétone ; acides formique, acétique ; acétate et oxalate d'éthyle ; oxyde d'éthyle, etc..., insol. dans le benzène et l'iodure de méthyle.

R. MARQUIS.

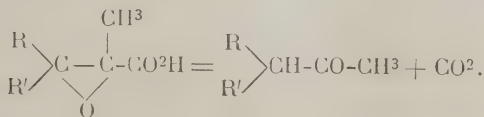
Action du glucose sur l'acide sélénieux ; GESCHNER de CONINCK et CHAUVENET (*C. R.*, t. 141, p. 1234 ; 26.12.1905). — Dans la réduction de l'acide sélénieux par le glucose, il se produit une variété de sélénium rouge amorphe, insol. dans le sulfure de carbone pur, dont l'état physique paraît tout à fait voisin de l'état colloïdal, et qui se transforme partiellement, vers 100°, en sélénium noir.

R. MARQUIS.

Méthode générale de synthèse d'éthers glycidiques $\alpha\beta$ substitués et de cétones ; G. DARZENS (*C. R.*, t. 141, p. 766 ; 13.11.1905). — L'auteur a fait connaître une méthode de synthèse des éthers glycidiques β -substitués par condensation des cétones avec l'éther chloracétique. Il étend aujourd'hui cette méthode à la synthèse des éthers glycidiques $\alpha\beta$ -disubstitués en employant l'éther α -chloropropionique :



Les acides que l'on forme par la saponification de ces éthers sont peu stables et se décomposent facilement en cétones et CO^2 :



La préparation des éthers glycidiques s'effectue en employant éthylate de sodium comme agent de condensation. Les rende-

ments sont très bons. L'auteur a ainsi obtenu un certain nombre d'éther glycidiques et les cétones suivantes :

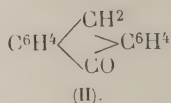
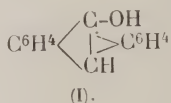
	Point d'ébull.	Point de fus. de la semicarbazone.
Méthyl- <i>n</i> -hexylacétone.	100°-103° sous 26 mm.	86°- 87°
Méthyl- <i>n</i> -heptylacétone.	101°-103° sous 15	168°-169°
Méthyl- <i>n</i> -nonylacétone.	132°-135° sous 15	78°- 79°
Méthylphénylacétone...	102°-104° sous 20	171°-173°
Méthylcrésylacétone....	116°-118° sous 22	184°-185°

R. MARQUIS.

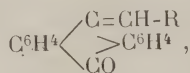
Spectres d'absorption ultra-violet des purines; Ch. DHÉRE
(*C. R.*, t. 141, p. 719; 6.11.1905). — L'auteur décrit les spectres d'absorption ultra-violet de la sarcine (6-oxypurine), de la xanthine (2.6-dioxypurine) et de l'acide urique (2.6.8-trioxypurine).

R. MARQUIS.

Sur les dérivés benzylidéniques de l'anthrone ou anthranol
A. HALLER et PADOVA (*C. R.*, t. 141, p. 857; 27.11.1905). —
L'anthranol (I) ou anthrone (II)



obtenu par Liebermann en réduisant l'anthraquinone, se conduit tantôt comme un composé hydroxylé (anthranol), tantôt comme un composé méthylénique (anthrone). Dans ce dernier cas, il doit pouvoir se condenser avec les aldéhydes pour donner des combinaisons de la forme



c'est ce que les auteurs ont vérifié.

La condensation s'effectue au moyen de la pipéridine, en employant la pyridine anhydre comme dissolvant.

La *benzylidène-anthrone* forme des aig. jaunes f. à 126-127° sol. dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, insol. dans le ligroïne.

L'*anisylidène-anthrone* est en aig. jaune clair f. à 140,5-141°, moins sol. que le corps précédent dans l'alcool, l'ac. acétique, l'éther acétique, le chloroforme, le benzène, La *m.-nitrobenzylidène-anthrone* f. à 165,5-166°,5, elle est peu sol. dans les alcools.

méthyllique et éthylique, insoluble dans la ligroïne et l'éther de pétrole.

R. MARQUIS.

Sur le décahydronaphtol- α et l'octohydrure de naphthalène A; Henri LEROUX (*C. R.*, t. 141, p. 953; 4.12.1905). — Continuant ses recherches (voy. *Bull.*, t. 33, p. 733), l'auteur a hydrogéné l' α -naphtol par la méthode de MM. Sabatier et Senderens. Le décahydronaphtol- α crist. dans l'éther de pétrole ou dans l'acétone en aig. incol. très fines f. à 62°, sol. dans les solvants usuels, peu sol. dans l'eau. Il bout à 109° sous 12 mm. et à 230° à la pression atmosphérique. Son acétate est liquide; il bout à 127° sous 18 mm. Son benzoate crist. dans l'alcool en lamelles incol. f. à 68° très sol. dans l'éther, l'alcool, le benzène. Sa phényluréthane est en fines aig. f. à 110°.

Chauffé avec P_2O_5 ou avec SO_4KH fondu, le décahydronaphtol- α perd H_2O et se transforme en un octohydrure de naphthalène que l'auteur désigne par A pour le distinguer de celui qui provient du décahydronaphtol β . Cet octohydrure est un liquide bouillant à 190-191°, $d = 0.931$ à 0° et 0.914 à 17°; $n_D = 1.4993$ à 17°. Son dibromure crist. dans le chloroforme en prismes incol. f. à 145° sublimables dès 120°.

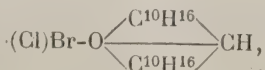
R. MARQUIS.

Sur quelques dérivés de l'octohydrure d'anthracène et sur le perhydrure d'anthracène; M. GODCHOT (*C. R.*, t. 141, p. 1028; 11.12.1905). — Hexahydroanthrone-oxime, aig. incol. f. à 143°, très sol. dans l'alcool, l'éther, la ligroïne. — Octohydroanthramine, obtenue par hydrogénation de l'oxime précédente; liquide bouillant à 182° sous 12 mm., son chlorhydrate se décomp. vers 188°, son picrate f. à 212°, son dér. acétylé est en aig. incol. (alcool) f. à 183°.

L'octohydrure d'anthracène peut fixer 6 H en donnant le perhydrure déjà connu. On peut effectuer l'hydrogénation par HI et P ou par le nickel réduit et H.

R. MARQUIS.

Basicité de l'oxygène pyranique. Combinaisons halogénées du dinaphtopyryle avec les métaux et les métalloïdes; R. FOSSE et L. LESAGE (*C. R.*, t. 141, p. 625; 16.10.1905). — Les auteurs décrivent sommairement les sels doubles formés par le chlorure ou le bromure de dinaphtopyryle :



avec les chlorures de Pb, Fe, Zn, les bromures de Pt, Zn, Sn, Bi, As, Sb.

R. MARQUIS.

Sur la prulaurasine, glucoside cyanhydrique cristallisé retiré des feuilles de laurier-cerise; H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. 141, p. 959; 4.12.1905). — La prulaurasine (dont la méthode d'extraction est donnée en détail) cristallise dans un mélange d'éther acétique et d'éther en aig. fines et déliées f. à 120-122°, très sol. dans l'eau, l'alcool, l'éther acétique, à peu près insol. dans l'éther. Elle possède une saveur légèrement amère. Son pouvoir rotatoire a été trouvé, dans deux déterminations, de -52°,63 et -52°,75. Elle est dédoublée par l'émulsine en CNH, glucose et aldéhyde benzoïque. Son analyse et son poids moléculaire correspondent à la formule $C^{14}H^{17}NO^6$.

R. MARQUIS.

Sur la dessiccation absolue des matières végétales; L. MAQUENNE (*C. R.*, t. 141, p. 610; 16.10.1905). — L'auteur étudie la dessiccation de la farine et de l'amidon soit à l'étuve ordinaire, soit dans l'air sec à chaud. Il résulte de ses expériences: 1° que la constance de poids d'une matière végétale, après quelque temps de séjour à l'étuve, dans l'air commun, ne peut être, à aucune température, considérée comme un critérium de dessiccation parfaite; 2° que l'emploi de l'étuve ordinaire doit être absolument proscrit dans l'analyse rigoureuse des corps très hygrométriques, tels que l'amidon, les farines ou les graines entières; 3° que la dessiccation absolue de ces substances ne peut être réalisée, même à haute température, que dans un milieu dépouillé de vapeur d'eau; elle paraît être complète après une heure de chauffe à 120° et deux heures de chauffe à 100° dans un courant d'air sec. Dans ces circonstances, la matière reste inaltérée et la teneur en eau est trouvée supérieure de 10,0 environ à ce qu'auraient donné, en un temps beaucoup plus long, les méthodes ordinaires.

R. MARQUIS.

Recherches sur la formation de reflets métalliques à la surface des poteries; L. FRANCHET (*C. R.*, t. 141, p. 1020: 11.12.1905).

Sur les procédés employés par les arabes pour obtenir des reflets métalliques sur les émaux; L. FRANCHET (*C. R.*, t. 141, p. 1237; 26.12.1905).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de Paris. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU VENDREDI 16 FÉVRIER 1905.

Présidence de M. P. SABATIER, président.

MM. ALOY et IZARD communiquent les premiers résultats de leurs recherches sur l'état du calcium et du magnésium dans l'organisme animal. Divers tissus, dont la teneur en chaux et magnésie a été préalablement déterminée, sont soumis à un épuisement systématique par les dissolvants neutres (eau et chlorure de sodium), les acides minéraux et les bases à divers degrés de concentration : la matière organique finement pulpée est agitée, à l'aide d'un moteur à gaz, pendant 12 heures avec un excès du dissolvant ; on centrifuge et l'on recommence l'épuisement deux ou trois fois en présence d'un antiseptique, s'il est nécessaire. Dans ces conditions l'on constate que : 1° les tissus nobles, substance nerveuse, muscle, cèdent une très petite quantité de la chaux et de la magnésie qu'ils renferment, aux dissolvants neutres ; 2° la plus grande partie du calcium et du magnésium est enlevée par l'action des acides dilués ; 3° une faible proportion des deux métaux résiste à l'action des acides.

Les auteurs ont fait l'analyse immédiate d'une grande quantité de la substance nerveuse en suivant la technique de M. Armand Gaudier, ils ont réussi à séparer une substance albuminoïde phosphorée magnésienne dont ils poursuivent l'étude.

M. SURRE communique les recherches qu'il a entreprises pour déterminer le mouillage des vins.

Il est possible de caractériser le mouillage des vins, en dehors

des données fournies par l'analyse chimique, en mettant en évidence la présence des nitrates qui se trouvent toujours dans les eaux employées pour le mouillage, en proportions, il est vrai, très variables.

Tous les procédés connus jusqu'ici permettent seulement de constater l'addition d'acide nitrique au vin, falsification qui n'a jamais été, croyons-nous, rencontrée; mais ils sont impuissants à déceler la présence de traces de nitrates, surtout lorsque les eaux employées pour le mouillage sont très faiblement nitratées.

Notre procédé, très sûr et très sensible, nous a permis de caractériser nettement, au moyen d'une solution sulfurique de diphénylamine, un mouillage de 10 0/0 seulement, mouillage qui était pratiqué sur des vins authentiquement purs, préparés à la station analogique de Toulouse par M. Vincens, directeur de cette station, avec une eau potable dont la proportion de nitrates, évaluée en N^2O^5 , n'était que $0^{\text{sr}},0035$ par litre.

Le procédé consiste à concentrer dans 1 cc. d'eau distillée les nitrates introduits dans le vin par le mouillage et aussi la glycérine. La présence de la glycérine n'a aucun inconvénient, parce qu'elle ne brunit pas au contact de SO^4H^2 concentré. Mais les corps qui communiquent une teinte brune au réactif, tartre, gommes, sucres, etc., sont éliminés.

50 cc. de vin, sont versés dans une capsule de porcelaine, rendus nettement alcalins avec CaO calcinée, et évaporés au bain-marie bouillant. Lorsque le liquide est réduit à 4 ou 5 cc., on ajoute 10 gr. de sable fin calciné. On évapore à sec. La poudre sèche est introduite dans un petit flacon bouchant à l'émeri. On verse dans la capsule 2 cc. d'eau distillée que l'on promène sur les parois et que l'on verse ensuite dans le flacon. La poudre sèche s'imbibe d'eau et les nitrates se redissolvent. On ajoute alors 2 cc. d'alcool absolu qui forment, avec les 2 cc. d'eau, une bouillie fluide et on agite pendant quelques minutes. Ce liquide alcoolique, qui titre 50° environ, dissout tous les nitrates. On ajoute encore 50 cc. d'alcool absolu. La liqueur alcoolique titre alors 96° environ. On agite vivement à plusieurs reprises. Les nitrates restent en solution, mais les sucres, les gommes, le tartre, sont précipités.

On filtre l'alcool, sans se préoccuper de savoir si le filtrat est trouble ou clair. L'alcool est évaporé *complètement* au bain-marie et le résidu de glycérine est repris par 2 cc. d'eau distillée. On filtre sur un très petit filtre plat le liquide décoloré à chaud par $0^{\text{sr}},2$ de noir calciné et le filtrat, réduit à 1 cc., est reçu dans un

petit verre conique où l'on a versé au préalable 5 cc. au moins de la solution sulfurique de $\text{NH}(\text{C}^6\text{H}^5)_2$. On mélange graduellement l'eau et le réactif en imprimant au verre un léger mouvement circulaire. Si le vin renferme des traces de nitrates on obtient une coloration bleue très nette — parfois très intense — qui s'accroît pendant les dix premières minutes.

Le mouillage à 10 0/0 avec une eau ne renfermant que $0^{\text{sr}},004$ de N^2O^5 par litre est accusé par une coloration bleue assez intense. Il en serait de même avec des eaux ne renfermant que $0^{\text{sr}},002$ de N^2O^5 — et même moins — à la condition d'opérer sur 100 cc. de vin par ex. au lieu de 50 cc.

Ce procédé est applicable aux laits. Nous ferons connaître ultérieurement le détail de la manipulation.

Les vins purs et les laits purs ne donnent pas de coloration bleue. Ils sont donc exempts de traces de nitrates.

Le réactif est préparé en faisant dissoudre $0^{\text{sr}},01$ de $\text{NH}(\text{C}^6\text{H}^5)_2$ dans 1 cc. de SO^4H^2 étendu de 6 cc. d'eau. On complète ensuite le volume à 100 cc. avec SO^4H^2 pur à 66° .

Il va sans dire que toutes les opérations doivent être effectuées dans une salle à l'abri des vapeurs nitreuses, que les récipients seront lavés avec de l'eau distillée, et que celle-ci sera rigoureusement exempte de composés nitrés. L'alcool lui-même sera vérifié : il suffit d'en évaporer 25 cc., de reprendre les traces de résidu par 1 cc. d'eau distillée et d'opérer ensuite comme il a été dit précédemment.

Enfin, les filtres seront, au préalable, lavés plusieurs fois à l'eau distillée.

MM. Paul SABATIER et J. B. SENDERENS ont tenté d'appliquer à la phénylhydrazine leur méthode d'hydrogénation directe par catalyse. En opérant sur le nickel vers 210° , on observe un dégagement d'azote et d'ammoniac ; les $\frac{4}{5}$ de la phénylhydrazine sont changés en aniline, à côté de laquelle on trouve une certaine dose de cyclohexylamine et de dicyclohexylamine issues de l'hydrogénation de l'aniline, et un peu de benzène et de cyclohexane. La phénylhydrazine envoyée seule sur le nickel (entre 250° et 300°) donne lieu à une destruction régulière, avec séparation d'azote, de gaz ammoniac, d'aniline, et d'au moins 25 0/0 de benzène.

En opérant sur le cuivre entre 250 et 300° , le résultat est le même avec ou sans hydrogène, et consiste dans la destruction de la phénylhydrazine, qui se dédouble surtout en aniline, ammoniac et azote, avec formation d'une petite dose de benzène. On

a constaté d'ailleurs qu'à 250°, sans la présence de métaux divisés, la phénylhydrazine n'est nullement décomposée ; elle ne l'est que très lentement à 300°.

Les auteurs ont constaté aussi que l'azobenzène n'est pas décomposé par les métaux divisés, nickel, cuivre, au dessous de 380°. Mais il s'hydrogène régulièrement sur le nickel à 290°, en donnant de l'aniline accompagnée d'une faible dose de cyclohexylamine, de dicyclohexylamine et d'ammoniaque.

MM. Paul SABATIER et A. MAILHE, ont étudié la réfraction d'un grand nombre de composés liquides de la série cyclohexanique (plus de 50), savoir : hydrocarbures complets et incomplets, alcools, cétones, éthers oxydes, éthers chlorhydriques et acétiques.

Les pouvoirs réfringents moléculaires mesurés concordent d'une façon très satisfaisante avec les valeurs calculées à l'aide des constantes de Brühl, les écarts se produisant en plus ou en moins et étant fréquemment nuls. Cela vérifie que la présence du cycle fermé hexagonal dans la molécule, n'apporte aucune perturbation à la loi additive de la réfraction.

M. E. NICOLAS indique que la combinaison de l'indol et du scatol avec les aldéhydes, signalée pour certains, en présence des acides forts (HCl et SO^4H^2), combinaison sur laquelle ont été basées quelques réactions de coloration des matières albuminoïdes (Rohde, Voisenet), est un fait très général, qu'on observe également chez les cétones. Elle aboutit à la formation de produits de condensation divers.

Quand on ajoute à une solution aqueuse d'indol, par exemple, un aldéhyde soluble dans H_2O (formol, éthanal, furfural, vanilline), et quelques gouttes de HCl concentré, on voit apparaître un précipité blanc qui se colore à la longue au contact de l'air. Par l'addition d'un grand excès d'acide et, quand il s'agit d'un aldéhyde gras, pour une proportion convenable d'aldéhyde, la combinaison qui se forme est colorée et sa coloration varie avec la nature de l'aldéhyde employé. Si l'on opère en milieu réducteur et en présence d'un excès de HCl , c'est encore une combinaison incolore qui prend naissance ; le fait se produit avec les aldéhydes de la série grasse que l'on ajoute en trop forte quantité à la solution d'indol, ou avec les aldéhydes aromatiques, auxquels on associe un aldéhyde gras, bien plus réducteur ; il se produit encore quand on emploie HCl , dans lequel on vient de plonger quelques fragments de zinc. La combinaison incolore se transforme rapidement

en combinaison colorée par l'addition d'un oxydant, H^2O^2 , par exemple.

On peut donc dire que la combinaison de l'indol avec un aldéhyde aboutit à la formation : 1) en présence d'une faible quantité de HCl , d'un produit incolore (leucodérivé) qui se transforme par oxydation en matière colorante ; 2) en présence d'un grand excès de HCl , d'une matière colorante dont l'apparition est empêchée ou retardée en milieu réducteur et que les agents d'hydrogénation décolorent en partie ou en totalité.

La condensation peut, dans certain cas, être faite en présence du $ZnCl^2$. M. Nicolas l'a ainsi réalisée pour le furfurool dans lequel l'indol se dissout aisément. Elle s'effectue entre 1 mol. de furfurool et 2 mol. d'indol avec élimination de H^2O et donne une matière colorante rouge foncé, insoluble dans l'eau et les alcalis, un peu soluble dans les acides concentrés, soluble dans la plupart des dissolvants organiques. Ce produit a des points de ressemblance avec l'indogénide du furfurool en lequel il n'a pas été possible de le transformer.

L'organisme du chien le dédouble en indol et furfurool qui s'éliminent sous leur forme habituelle.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 39. — Sur la distillation du cuivre; par M. Henri MOISSAN.

Dans l'ensemble de nos recherches sur l'étude des réactions chimiques aux températures élevées, nous avons démontré qu'il n'existait plus de corps réfractaires et que tous les corps, soit simples, soit composés, pouvaient prendre l'état liquide, puis l'état gazeux. Un certain nombre de composés sont détruits par simple élévation de température, mais, par contre, d'autres combinaisons sur lesquelles, avant nos recherches, on n'avait que des idées peu précises, pouvaient se former à des températures élevées : tels les carbures, les siliciures et les borures, pour se décomposer enfin à une température qui est voisine de 3500° d'après les recherches de M. Violle (1).

(1) J. VIOILLE, Sur la température de l'arc électrique (*C. R.*, 1892, t. 125, p. 1273).

Dans nos premiers mémoires, datant de 1892 et 1893, nous avons indiqué que tous les métaux pouvaient être volatilisés au four électrique. Nous avons pensé qu'il était utile de reprendre les expériences réalisées à cette époque afin de rechercher à classer les points d'ébullition d'un certain nombre de métaux, en attendant que les physiciens puissent déterminer rigoureusement ces températures.

Distillation du cuivre. — La volatilisation de petites quantités de cuivre par la chaleur de l'arc électrique à la pression atmosphérique a déjà été obtenue par Despretz (1) en 1859, puis par Siemens et Huntington (2) en 1882. En 1905, MM. Krafft et Bergfeld (3) ont démontré que le cuivre entraînait en ébullition dans le vide cathodique à 1600°.

L'expérience de la distillation du cuivre à la pression atmosphérique a été réalisée de la façon suivante : Nous avons placé dans le creuset de notre four électrique 300 gr. de cuivre pur, coupés en fragments cylindriques, de 2 cm. environ de volume. Un tube de cuivre traversé par un courant rapide d'eau froide, ainsi que Deville l'avait fait dans ses expériences sur la dissociation, passait au milieu du four à quelques centimètres au-dessus du creuset et de l'arc.

Il permettait de condenser rapidement une partie des vapeurs. Enfin, lorsque nous voulions recueillir une plus grande quantité de ces vapeurs, on perçait le couvercle du four et l'on disposait, au-dessus de cette ouverture, une cloche cylindrique en verre mince ainsi que nous l'avons indiqué à propos de notre expérience sur la distillation de la silice (4).

Nous avons cherché à rendre le courant aussi constant que possible, dans nos expériences, en écartant plus ou moins les électrodes au fur et à mesure que l'atmosphère intérieure du four devenait plus conductrice par suite de l'abondante formation des vapeurs métalliques. Nous tenons à faire remarquer, à ce propos, que les électrodes cylindriques étaient terminées par des cônes de façon à donner de la fixité à l'arc et que nous utilisions le courant alternatif.

(1) DESPRETZ, Expériences sur quelques métaux et sur quelques gaz (*C. R.* 1859, t. 48, p. 362).

(2) W. SIEMENS and HUNTINGTON, On the electric furnace (*Chem. News*, 1882, t. 46, p. 163).

(3) KRAFET et BERGFELDT, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 254.

(4) H. MOISSAN, *Le four électrique*, 1879, p. 51 et *Traité de Chimie minérale*, t. 2, p. 457.

Les expériences d'une même série sont donc suffisamment comparables entre elles.

Nous rappellerons que, depuis nos premières expériences, M. Féry, en utilisant notre four électrique, a indiqué au moyen de la lunette pyrométrique (1), que le point d'ébullition du cuivre était voisin de 2100° .

Suivant les expériences de MM. Krafft et Bergfeld, cette température déterminée d'après les points de vaporisation et d'ébullition du métal dans le vide serait de 2240° .

Dans la première expérience, nous avons chauffé 300 gr. de cuivre pendant 5 minutes avec un courant de 300 ampères sous 110 volts. On voit nettement le métal fondre, puis, après 3 minutes, entrer en ébullition. Le tube froid se recouvre de métal et la cloche d'un mélange de globules métalliques et d'oxyde. Le culot métallique, après l'expérience ne pesait plus que 250 gr. Après 5 minutes de chauffe, nous avons donc distillé 50 gr. de cuivre.

Une deuxième expérience, faite avec le même poids de cuivre et la même intensité de courant, ne nous a donné, après 6 minutes, qu'un résidu de 140 gr.; ce qui nous indique une volatilisation de 160 gr. de métal.

Enfin une troisième expérience, d'une durée de 8 minutes, nous a fourni, en partant du même poids de cuivre et d'une même densité de courant, un résidu de 67 gr., c'est-à-dire une volatilisation de 233 gr. de métal.

Si l'on examine le dépôt condensé sur le tube froid, on remarque que, en particulier dans la dernière expérience, il est formé d'un feutrage de filaments de cuivre de 5 à 7 mm. d'épaisseur. L'aspect de ces derniers rappelle celui de l'agent filiforme. Ce feutrage présente, à la loupe, des ramifications légères, brillantes et irisées, qui donnent à la masse l'aspect du velours. Certains de ces filaments ont l'aspect de feuilles de fougère dont les frondes seraient arrondies. Leur couleur varie du rouge au jaune et présente de beaux phénomènes d'irisation. La densité de ce cuivre distillé, lorsqu'on l'a traité par l'acide acétique pour enlever une petite quantité de chaux qui le souille est de 8,16. Cette densité est plus faible que celle du cuivre fondu, ce qui tient à l'occlusion d'une petite quantité de gaz (2). D'après Kahlbaum, Roth et

(1) FÉRY, Détermination des points d'ébullition du cuivre et du zinc (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, 1903, t. 38, p. 428).

(2) CARON, (*C. R.*, 1886, t. 63, p. 1129).

Siedler la densité du cuivre distillé est de 8,932. Notre échantillon donne à l'analyse : cuivre 99,76 et ne renferme comme impureté qu'une très petite quantité de chaux et de graphite. La surface de cette masse poreuse s'altère plus rapidement à l'air humide que la surface polie du cuivre fondu. Mais ses propriétés chimiques, vis-à-vis du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré ou de l'acide sulfurique sont identiques à celles de la limaille de cuivre. Dès que ce métal est traité par l'acide azotique étendu, les irisations superficielles disparaissent aussitôt et la couleur rouge du cuivre apparaît.

La matière pulvérulente, qui s'est déposée en abondance sur la cloche de verre, est formée surtout d'oxyde de cuivre, de chaux vive et de sphérules noires. Par conséquent la vapeur de cuivre au contact de l'air a brûlé rapidement en fournissant de petits globules d'oxyde noir dont quelques-uns renferment encore au centre une très petite sphère de métal rouge.

Enfin, entre la surface du four et celle du couvercle ainsi que sur les électrodes, on rencontre un grand nombre de petites gouttelettes de cuivre métallique d'un rouge plus ou moins foncé. On trouve parfois quelques petites aiguilles déliées de cuivre ou de petits cristaux sans forme bien nette.

Le métal qui restait dans le creuset a fixé une très petite quantité de fer, de chaux et d'alumine provenant des impuretés des électrodes. Mais, ce qui est beaucoup plus important, ce métal contient du graphite.

Lorsque le courant vient d'être arrêté et que le cuivre est en pleine ébullition, si l'on sort le creuset du four et qu'on le laisse refroidir lentement, on voit bientôt apparaître une croûte qui flotte sur le cuivre en fusion. Dès que la solidification commence sur le pourtour, on voit nettement de petits cristaux de graphite sortir du métal, puis la masse en fusion se boursoufle et il se produit un abondant dégagement gazeux. Différents observateurs ont déjà appelé l'attention sur cette solubilité des gaz dans le cuivre liquide (1). Lorsque le culot métallique est complètement refroidi, si l'on a évité un accès trop rapide de l'air, on voit qu'il est recouvert d'une couche onctueuse de graphite comme ces fontes manganésées produites par un haut fourneau marchant en allure trop chaude.

(1) CARON, De l'absorption de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone par le cuivre en fusion (*C. R.*, 1866, t. 63, p. 1129). — HAMPE, *Chem. centr. Bl.*, t. 5, p. 104.

Ce graphite soit amorphe, soit cristallisé, séparé par un traitement à l'acide azotique étendu, puis lavé et séché, a une densité de 2.12. Sa température d'inflammation dans l'oxygène est de 680°. Il renferme comme impuretés du silicium, du fer et du magnésium qui proviennent du creuset et des électrodes. Sa composition est la suivante : carbone, 96,25; cendres, 3,36; hydrogène, 0,21. Les cristaux de graphite et les impuretés se sont concentrés entre les joints des cellules du métal ainsi que M. Osmond l'a déjà observé dans des circonstances analogues.

En sciant ce culot de cuivre, puis en polissant sa section et en examinant au microscope, on reconnaît qu'il renferme un grand nombre de petites cavités sphériques. Chacune de ces géodes est tapissée de cristaux noirs brillants qui, séparés du métal par l'acide azotique, fournissent de l'oxyde graphitique en les traitant par le mélange de l'acide azotique fumant et de chlorate de potassium. A sa température d'ébullition, le cuivre dissout donc le carbone et l'abandonne par refroidissement sous forme de graphite.

Si l'on refroidit brusquement le culot de cuivre, encore à sa température d'ébullition, dans l'eau froide, le métal, au moment de sa solidification, roche avec vivacité et l'intérieur du culot présente alors de grandes cavités remplies de graphite. La teneur en graphite était au milieu du culot métallique de 1.62 0/0; sur le bord de 1.58.

Nous ajouterons qu'en augmentant l'intensité du courant jusqu'à 300 amp. sous 110 volts et en prenant un creuset qui puisse contenir 8 à 10 kilogr. de cuivre, il est facile d'en distiller plusieurs kilogrammes en quelques minutes.

Conclusions. — En résumé le cuivre peut être distillé avec facilité au four électrique; lorsque sa vapeur est condensée sur un corps froid, on peut obtenir un feutrage de cuivre filiforme présentant toutes les propriétés du cuivre ordinaire. A sa température d'ébullition, le cuivre dissout le graphite et l'abandonne plus ou moins cristallisé par refroidissement.

N° 40. — Sur la distillation de l'or, des alliages d'or et de cuivre, d'or et d'étain et sur une nouvelle préparation du pourpre de Cassius; par M. Henri MOISSAN.

Pendant longtemps, l'or a été regardé comme un métal difficilement volatil que l'on ne pouvait amener à l'état de vapeur que sous l'action de l'étincelle d'une forte batterie électrique. Cepen-

dant Robert Hare, en 1802, avait volatilisé une petite quantité d'or au moyen du chalumeau à oxygène et à hydrogène.

En 1893, nous avons démontré que l'or entrait en ébullition avec rapidité au four électrique et qu'il était facile de distiller 40 gr. d'or en l'espace de quelques minutes (1). Depuis nos premières expériences, Schuller (2), puis Krafft et Bergfeld (3) ont établi que, dans le vide, l'or, enfermé dans un tube de quartz fondu, commence à se volatiliser vers 1070°.

Distillation de l'or. — Nos expériences ont été faites avec le dispositif décrit dans nos précédentes recherches sur la distillation du cuivre. Nous avons chauffé, dans un creuset, 150 gr. d'or pur pendant 5 minutes 30 secondes, avec un courant de 500 ampères sous 110 volts et nous avons distillé ainsi 10 gr. de métal.

Dans une deuxième expérience, faite avec le même poids de métal et la même intensité de courant, mais dans laquelle la durée de l'expérience était de 6 minutes 30 secondes, nous avons distillé 20 gr. de métal.

L'or qui restait dans le creuset après refroidissement ne renfermait pas de calcium; il titrait 99,98 d'or. Sa surface extérieure présentait quelques cavités provenant des bulles gazeuses qui se dégagent au moment de la solidification. Cette surface métallique était recouverte, sur certaines de ses parties, d'un voile noir formé de cristaux de graphite enchevêtrés. Les géodes présentaient une cristallisation confuse de l'or sous forme d'arborescences se coupant à angles droits. Tout autour du creuset, se trouvaient de petites gouttelettes métalliques jaunes provenant de la condensation des vapeurs du métal. La chaux fondue, qui était voisine du creuset, était colorée en jaune très pâle, mais ne renfermait que des traces d'or; il en est de même des cristaux de chaux qui se forment à une certaine distance. L'or distille avant le point d'ébullition de la chaux. C'est ainsi qu'un fragment de chaux fondue, voisin du creuset, est presque blanc, à peine teinté de jaune, tandis que la chaux frittée, qui se trouve près des électrodes et sur laquelle de très petits globules d'or se sont déposés, est plus colorée.

(1) H. MOISSAN, Etude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1429).

(2) SCHULLER, Distillationen in Luftleeren Quarzgefässen (*Zeit. anorg. Ch.*, 1903, t. 37, p. 69).

(3) KRAFFT et BERGFELD, Ueber tierste Verdampfungst emparaturen von Metallen im Vacuum des Kaihodenlichts (*D. ch. G. Gesell.*, 1905, t. 38, p. 254).

Sur le couvercle du four, ainsi que sur les électrodes, on rencontre une grande quantité de gouttelettes d'or. Lorsque ces gouttes métalliques sont un peu éloignées du creuset et se trouvent sur la chaux du four, elles sont entourées d'une auréole rouge qui se dégrade en une belle teinte d'un pourpre foncé.

Le tube de cuivre traversé par un courant d'eau froide, qui est disposé au-dessus du creuset, est recouvert d'un feutrage jaune foncé à reflets pourpres. Examiné à la loupe, il est formé de légères ramifications jaunes et brillantes rappelant l'aspect du cuivre que nous avons décrit dans la note précédente.

Parfois on recueille de l'or filiforme, variété qui a été déjà obtenue par Margottet (1), par Liversidge (2) et que notre confrère M. Ditte (3) a préparée en dessous du point de fusion de l'or, en chauffant une lame de ce métal avec un mélange de chlorure et de pyrosulfate de sodium. La hauteur de ces filaments varie avec l'épaisseur de la couche d'or condensée sur le tube froid. On rencontre aussi, dans les parties les plus voisines de ce tube froid, de très petits cristaux jaunes brillants et d'apparence cubique. Cet or est accompagné d'une petite quantité de chaux distillée et de graphite.

Ce mélange, débarrassé de la chaux par un traitement à l'acide acétique étendu, renferme de l'or tellement divisé que cette poussière reste en suspension dans l'eau en lui donnant, par transparence, une coloration verte.

Enfin, en recueillant la vapeur d'or condensée sur une cloche en verre mince, nous avons obtenu un dépôt d'une belle couleur pourpre formé d'un mélange de chaux et d'or distillé.

Ces expériences de la distillation de l'or ont été répétées en plaçant le métal dans une nacelle de graphite. De même que dans l'expérience précédente, on voit nettement le métal fondre sous l'action de l'arc électrique puis après 1 minute 30 secondes entrer en ébullition. La vapeur qui s'élève de la nacelle rencontre la partie supérieure du tube qui est fortement chauffée, reste complètement transparente, puis vient se condenser dans les parties froides sous forme d'une véritable pluie de globules d'une excessive finesse. Dans une de ces expériences, en chauffant 4 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, nous avons dis-

(1) MARGOTTET, Recherches sur les sulfures, sélénures et tellures métalliques (*Ann. Ecole Normale*, 2^e série, 1879, t. 8 p. 247).

(2) LIVERSIDGE; On the origin of moss gold (*R. Society of N. S. Wales*, 6 septembre 1893).

(3) DITTE, Sur la cristallisation de l'or (*C. R.*, 1900, t. 131, p. 143).

tillé 17 gr. de métal. Dans la partie condensée, au milieu d'un grand nombre de sphérules métalliques, on rencontre quelques petits cristaux d'or. Le lingot, examiné avec soin après l'expérience, était encore recouvert de ce voile noir de graphite dont nous avons parlé précédemment.

Nous pouvons conclure de nos expériences que l'or est plus difficilement volatil que le cuivre. En chauffant, en effet, dans les mêmes conditions, ces deux métaux, on voit se produire l'ébullition dans un temps beaucoup plus court pour le cuivre que pour l'or. De plus, à la température de fusion de la chaux, l'or est déjà très volatil.

Nous rappellerons que, d'après MM. Krafft et Bergfeld (1), la différence entre le commencement de la vaporisation et le point d'ébullition dans le vide est la même que celle qui existe entre le point d'ébullition dans le vide et la température d'ébullition à la pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'or, commençant à donner des vapeurs dans le vide à 1070° et bouillant dans le vide à 1800°, aurait 2530° comme point d'ébullition à 760 mm.

Les propriétés chimiques de l'or distillé sont les mêmes que celles de l'or martelé ou du métal fondu réduit en poudre fine. Son attaque, soit par l'eau régale, soit par l'eau de chlore, dépend de la ténuité de l'échantillon mis en expérience. Il en est de même de l'attaque par le fluor ou par un mélange d'acide sulfurique chaud et de permanganate de potassium. De telle sorte que l'or pulvérisé, produit par la condensation brusque de sa vapeur, ne nous a fourni aucune réaction capable d'indiquer l'existence d'une variété allotropique de ce métal.

Distillation des alliages d'or et de cuivre. — Les alliages d'or et de cuivre étudiés jusqu'à la température de 1064° forment des solutions homogènes en toutes proportions. La courbe de fusibilité de ces alliages a été donnée par Roberts-Austen (2).

Nous avons préparé un alliage de cuivre et d'or à 10 0/0 de ce dernier métal. Nous en avons chauffé au creuset 100 gr. pendant 4 minutes avec un courant de 500 ampères sous 70 volts. Une partie du métal a été volatilisée; il ne restait, après l'expérience, qu'un culot de 77 gr. qui présentait la composition suivante : cuivre, 89,02; or, 11,33. Une autre expérience, faite dans un tube de charbon avec 39 gr. de l'alliage à 10 0/0, nous a donné, après 5 minutes, un culot renfermant : or, 10,72 0/0; cuivre, 89,09.

(1) KRAFFT et BERGFELD, *vide supra*.

(2) ROBERTS-AUSTEN (*Proc. Roy. Soc.*, 1900, t. 67, p. 105).

D'autres expériences ont été faites avec un alliage de 50 0/0 l'or. Un culot de 46 gr., qui avait perdu 2 gr. par distillation au creuset, renfermait, après l'ébullition, 50^{gr},22 d'or et 49 gr. de cuivre. Une autre expérience, faite avec un lingot de 28 gr., à 50 0/0, dans un tube de charbon pendant 7 minutes, nous a laissé 23 gr. d'alliage renfermant 57,02 d'or et 42,81 de cuivre. Tous ces résultats sont concordants et nous remarquerons que la distillation des alliages de cuivre et d'or, à 10 et à 50 0/0, nous fournit toujours la même conclusion : départ du cuivre en quantité beaucoup plus grande que pour l'or. Le cuivre est donc notablement plus volatil que l'or.

Alliage d'or et d'étain. — Les alliages d'or et d'étain présentent une grande complexité; Matthiessen (1), Heycock et Neville (2), Laurie (3), Maey (4) en ont étudié un certain nombre. La courbe de fusibilité de ces alliages jusqu'à 950° vient d'être établie par Rudolf Vogel (5).

Dans des expériences, poursuivies en collaboration avec M. O'Farelley (6), nous avons démontré que l'étain, qui a un point de fusion très bas, présentait un point d'ébullition très élevé.

Nous avons préparé un alliage homogène d'étain et d'or à 40 0/0 de ce dernier métal. Nous en avons chauffé 200 gr. dans un creuset pendant 3 minutes avec un courant de 500 ampères sous 70 volts. D'abondantes vapeurs se sont dégagées; on les a recueillies sur le tube froid et sur les parois d'une cloche en verre mince. Après l'expérience, le culot pesait 185 gr. et sa composition était la suivante : or, 41,08; étain, 59,72. Par distillation l'alliage s'était enrichi en or, si bien que l'étain, quoique difficilement volatil, possède un point d'ébullition inférieur à l'or.

Une deuxième expérience a été faite dans les mêmes conditions, mais pendant 4 minutes : il ne restait dans le creuset, que 149 gr. de métal qui avaient pour composition : or, 45,90; étain, 53,88. Ici encore l'étain a distillé plus rapidement que l'or.

(1) MATTHIESSEN, Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen (*Pogg. Ann.*, 1860, t. 110, p. 190).

(2) HEYCOCK et NEVILLE, On the freezing points of triple alloys of gold, cadmium and tin [*Journ. chem. Soc.*, 1891, t. 59, p. 936].

(3) LAURIE, On the existence of a compound of gold and tin (*Phil. Mag.*, 5^e série, 1892, t. 33, p. 94).

(4) MAEY, Das spez. Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metallegierungen (*Zeit. phys. Chem.* 1901, t. 38, p. 292).

(5) RUDOLF VOGEL, Ueber Gold-Zinnlegierungen, 1905, t. 46, p. 62.

(6) MOISSAN et O' FARRELLEY, sur la cristallisation d'un mélange de deux métaux (*C. R.*, 1904, t. 138, p. 1569).

Pourpre de Cassius. — Il est assez curieux de remarquer que la poudre condensée, soit sur le tube, soit sur la cloche, possède la même couleur pourpre que les auréoles qui entouraient les petits globules d'or condensés sur la chaux du four électrique à une certaine distance du creuset. Cette auréole pourpre était de l'oxyde de calcium anhydre coloré par de l'or. C'est un nouveau pourpre préparé par volatilisation de l'or et par fixation de sa vapeur sur la chaux.

Mais revenons à notre distillation de l'alliage or et étain. Lorsque le mélange de vapeur d'or et d'étain sort à l'état gazeux du couvercle du four électrique, l'étain brûle au contact de l'air et donne de l'oxyde d'étain intimement mélangé à la vapeur d'or sur laquelle l'air atmosphérique n'a pas d'action. La substance recueillie sur la cloche, possède la composition suivante :

SnO ²	49,15
CaO.....	36,93
Au.....	9,90

Cette composition, variable pour chaque expérience, dépend de la quantité de chaux et de métaux volatilisés dans notre four électrique. Mais cette substance possède les propriétés du pourpre de Cassius et, débarrassée de la chaux par un traitement à l'acide chlorhydrique étendu, elle donne, sur les couvertes de la porcelaine, la coloration bien connue.

Cette nouvelle méthode de préparation nous a permis, en volatilisant de l'or en présence de différents oxydes, d'obtenir des pourpres variés.

L'alumine fondue avec de l'or, au four électrique, se colore en rose pâle, et par distillation du mélange, puis par condensation des vapeurs, on obtient un pourpre plus ou moins foncé. L'or en excès, restant au milieu de l'alumine fondue et qui a filtré au travers de cet oxyde, présente des cristaux très nets, en octaèdres réguliers.

De même la magnésie fondue est colorée par l'or en violet, et la condensation du mélange de vapeurs d'oxyde et de métal donne un pourpre foncé d'une teinte orangée.

La zircone fondue se colore aussi en rose ou en violet au contact de la vapeur d'or et, distillée au four électrique, fournit d'abord de la zircone blanche et bientôt un pourpre lilas.

La silice fond avant le point d'ébullition de l'or, de sorte que l'or liquide, à cause de sa densité, tombe dans la silice fondue. Aussitôt que le métal entre en ébullition, un boursoufflement de

toute la masse pâteuse se produit. Certains fragments intérieurs de silice ont pris une teinte violette, tandis que la partie supérieure fondue est colorée en jaune pâle et contient de petits globules d'or. La vapeur, condensée sur la cloche de verre, fournit un pourpre très fin et de belle couleur.

Ces expériences confirment les idées de Debray sur la constitution du pourpre de Cassius (1). Ce savant avait indiqué que ce pourpre ne formait pas une combinaison définie, mais n'était qu'une laque d'étain colorée par de l'or en poudre très fine.

Solubilité du carbone dans l'or à son point d'ébullition. — Nous avons déjà fait remarquer que, dans les expériences précédentes, lorsque l'or était maintenu en pleine ébullition dans un vase de charbon, la surface du métal, après refroidissement, était souvent recouverte d'une couche de graphite. Il semblait donc qu'à haute température ce métal pût dissoudre une certaine quantité de carbone. Pour nous en assurer, nous avons maintenu 150 gr. d'or en pleine ébullition, dans un creuset de charbon, et nous l'avons plongé rapidement dans de l'eau froide. Dans ces conditions, on voit, au moment de sa solidification, des gaz sortir du culot métallique, puis, si l'on examine ce culot refroidi, on trouve à la partie supérieure, dans quelques géodes creusés par le départ des gaz, une petite quantité de cristaux hexagonaux de graphite, qu'il nous a été facile de caractériser par leur transformation en oxyde graphitique et pyrographitique. La grande différence de densité entre le graphite et l'or explique le départ des cristaux de carbone et fait comprendre pourquoi ils se rencontrent surtout à la partie supérieure du lingot.

Enfin, en attaquant le métal par l'eau régale, il nous est resté une petite quantité de cristaux de graphite dont certains étaient tellement ténus qu'ils possédaient le mouvement brownien.

Conclusions. — L'or distille avec facilité au four électrique; son point d'ébullition est supérieur à celui du cuivre et inférieur au point d'ébullition de la chaux. Par condensation sur un tube froid, sa vapeur produit de l'or filiforme et de petits cristaux microscopiques. Les propriétés de cet or sont les mêmes que celles de l'or en poudre.

Dans les alliages d'or et de cuivre, dans les alliages d'or et d'étain, le cuivre et l'étain distillent avant l'or. De plus, en distillant un alliage d'or et d'étain, on obtient, par voie sèche, le

(1) DEBRAY, Note sur le pourpre de Cassius (*C. R.*, 1872, t. 75, p. 1025).

pourpre de Cassius. Cette préparation est générale et permet d'obtenir des pourpres avec différents oxydes tels que la silice, la zircon, la magnésie, la chaux et l'alumine.

N° 41. — Sur l'ébullition de l'osmium, du ruthénium, du platine, du palladium, de l'iridium et du rhodium; par M. Henri MOISSAN.

La méthode industrielle employée aujourd'hui pour la séparation des différents métaux de la famille du platine est à peu de chose près celle qui a été indiquée par Wollaston (1), mais la fusion du platine dans un four en chaux au moyen d'un chalumeau alimenté par le gaz d'éclairage et l'oxygène, fusion indiquée par Deville et Debray (2), a rendu très facile le travail du platine et de ses alliages. Cette méthode a permis de fondre le platine en évitant la présence du silicium et d'étudier aussi la fusion et la volatilité des différents métaux de cette famille. Ces savants ont reconnu ainsi que le palladium était plus fusible que le platine et que le rhodium et l'iridium (3) pouvaient être fondus aussi dans les mêmes conditions bien qu'avec plus de difficulté. Nous tenons à rappeler, pour montrer l'importance de ce procédé, qu'il a permis d'obtenir les nombreux échantillons en platine iridié préparés par la Commission internationale du mètre.

Depuis les recherches de Deville et Debray, Joly et Vèzes (4) ont pu fondre l'osmium considéré longtemps comme infusible, grâce à l'emploi de l'arc électrique. De même, Joly (5) a obtenu la fusion du ruthénium et il a remarqué que, dans les conditions où il s'était placé, la volatilisation était insignifiante.

La température, fournie par le chalumeau oxyhydrique, a été impuissante pour fondre ces deux métaux. C'est qu'en effet, lorsqu'il s'agissait de métaux réfractaires facilement oxydables, comme l'osmium ou le ruthénium, le chalumeau oxyhydrique ne pouvait plus être employé.

La combustion de l'hydrogène dans l'oxygène fournit de la

(1) WOLLASTON, *Transactions philosophiques*, 1819, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, 1829, t. 56, p. 403.

(2) DEVILLE et DEBRAY, Du platine et des métaux qui l'accompagnent (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, 1859, t. 56, p. 385).

(3) DEVILLE et DEBRAY, De la métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, 1861, t. 61, p. 5).

(4) JOLY et VÈZES (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 577).

(5) JOLY (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 430).

vapeur d'eau, c'est-à-dire un milieu oxydant qui intervient dans un grand nombre de réactions. Au contraire, lorsque l'on emploie un arc électrique puissant, au milieu d'un four en chaux, il se dégage d'une façon constante des torrents d'hydrogène, de vapeurs de calcium, une certaine quantité d'oxyde de carbone et l'on obtient ainsi un milieu réducteur. De plus, la température de l'arc, étant beaucoup plus élevée que celle du chalumeau oxyhydrique, nous permettait de pousser plus loin cette étude.

Nos expériences ont été réalisées au moyen de notre modèle de four électrique, sans enceinte de charbon, présenté à l'Académie le 12 décembre 1892 (1), modèle qui n'a pour lui que son extrême simplicité, et nous n'avons pas utilisé le four électrique décrit en collaboration avec M. Violle le 13 mars 1893, et plus spécialement réservé à des expériences de Physique (2).

Osmium. — 100 gr. d'osmium ont été placés dans le creuset en charbon de notre four électrique en présence d'un tube froid qui servait à condenser les vapeurs métalliques. La première expérience a été faite avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant une durée de 4 minutes. Sur le tube froid, on a recueilli une très petite quantité d'osmium distillé sous forme de gouttelettes, mais les fragments métalliques, disposés dans le creuset, n'ont pas pris l'état liquide; la partie supérieure de ces fragments était simplement arrondie par un commencement de fusion. La même expérience a été répétée avec un courant de 600 ampères pendant 5 minutes. La fusion du métal est partielle, mais une partie notable a été volatilisée et il en a distillé 16^{gr},5.

Cette expérience est reprise avec 150 gr. d'osmium, sur lequel on a fait agir l'arc fourni par un courant de 700 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes. Dans ces conditions, l'osmium a été entièrement fondu, est entré en ébullition et l'on en a volatilisé 29 gr. Le métal restant dans le creuset présente l'aspect d'une fonte brillante, est cassant et renferme des cristaux très nets de graphite. L'analyse de cet osmium nous a donné pour 100 : graphite, 3,89 et 3,97. En cassant ce métal on trouve à l'intérieur de quelques géodes des chapelets de petits octaèdres microscopiques de forme très régulière.

Cette expérience a été répétée sur un échantillon de 16 gr. placé

(1) MOISSAN, Description d'un nouveau four électrique (*C. R.*, 12 décembre 1892, t. 115, p. 1034).

(2) H. MOISSAN et J. VIOLLE, Sur un four électrique (*C. R.*, 13 mars 1893, t. 116, p. 549).

dans une nacelle de graphite au milieu d'un tube de charbon, chauffé dans notre four électrique. La fusion et l'ébullition de l'osmium se sont produites avec la même netteté.

Sur le tube froid, on a recueilli de nombreuses gouttelettes dont la surface est tantôt brillante et tantôt bleutée et enfin des lames cristallines présentant souvent la forme de petits cubes.

Cet osmium renfermait une petite quantité d'or qui a été volatilisée dès le début de l'expérience et qui nous a donné au contact de la chaux la couleur pourpre indiquée par nous précédemment.

Ruthénium. — 150 gr. de ruthénium ont été placés dans notre creuset et chauffés pendant 3 minutes avec un courant de 700 ampères sous 110 volts. Le métal a parfaitement fondu, puis est entré en ébullition et 16^{gr},5 ont été distillés. Le culot métallique renferme, après l'expérience, 4.8 0/0 de graphite. Autour du creuset, dans la chaux fondue, on trouve de nombreuses gouttelettes et quelques petites masses grises irisées formées de cristaux microscopiques. Certains de ces cristaux présentent nettement l'apparence de trémies cubiques. Quelques fragments un peu plus gros, dont les contours sont fondus, présentent l'aspect des pépites de platine.

Une autre expérience dans laquelle on a chauffé 150 gr. de ruthénium pendant 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts nous a donné une volatilisation de 10 gr.

Le métal, condensé sur le tube froid et séparé de la chaux volatilisée par un traitement à l'acide acétique, fournit de nombreuses sphérules ayant l'aspect du vieil argent et quelques lamelles minces recouvertes de cristaux microscopiques. La chaux fondue est colorée en gris et même en noir par la vapeur de ruthénium et, sur les électrodes, on recueille des globules métalliques d'un rouge vineux et une poudre noire qui ne renferme pas d'azote. L'ébullition de ce métal est plus difficile à obtenir que celle du platine; son point d'ébullition est compris entre celui de ce dernier métal et celui de l'osmium.

Platine. — Nous avons déjà eu l'occasion de démontrer que le platine, chauffé dans notre four électrique, entrainait facilement en ébullition. Dans une première expérience au sujet de la préparation du graphite foisonnant, nous avons amené, en quelques minutes, 400 gr. de platine à l'ébullition avec un courant de 450 ampères sous 60 volts (1). Dans d'autres expériences sur quelques

(1) H. MOISSAN (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 608).

propriétés de la chaux en fusion, 50 gr. de platine ont été portés à l'ébullition au milieu de la chaux fondue (1).

150 gr. de platine ont été chauffés dans notre creuset avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes : 12 gr. ont été volatilisés. La même expérience, répétée avec le même poids de ce métal pendant 5 minutes 30 secondes, nous a donné une volatilisation de 19 gr. Cette ébullition du platine, que nous avons répétée dans des conditions très variées, se fait toujours avec une grande régularité. Le métal liquide distille avec la même facilité que de l'eau portée à 100°.

Après refroidissement, le platine restant dans le creuset renferme du graphite foisonnant, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment. Le métal présente des géodes provenant de dégagements gazeux et quelques-unes sont tapissées de petits cristaux métalliques.

On rencontre souvent, sur les parois graphitées du creuset, une couche grise de petits globules et de petits cristaux cubiques microscopiques. La matière condensée sur le tube froid, après traitement par l'acide acétique étendu, fournit de nombreuses gouttelettes et parfois de petites lamelles brillantes cristallines.

La chaux fondue qui entoure le creuset est colorée en gris foncé et les parois du four présentent des gouttes plus ou moins grosses ayant l'aspect de pépites possédant des pointements cristallins dont les extrémités sont arrondies. Certaines de ces gouttes présentent l'apparence d'une matière pâteuse en voie de cristallisation.

Palladium. — Ce métal, qui a été fondu par Deville et Debray au moyen du chalumeau à gaz d'éclairage et à air, a été volatilisé par eux au chalumeau oxyhydrique.

23 gr. de palladium ont été chauffés au moyen d'un courant de 500 ampères sous 70 volts pendant 2 minutes. Le métal entre rapidement en fusion, puis en ébullition et 3^{gr},2 ont été volatilisés avec la plus grande facilité. Le métal restant dans le creuset a été saturé de carbone et sa surface est recouverte de cristaux de graphite. Autour du creuset et dans le four, la chaux est colorée en noir; elle contient à une certaine distance du creuset de nombreuses sphères métalliques présentant souvent l'aspect d'un amas de cristaux. On rencontre aussi dans ces sphérules des géodes remplies de petits cristaux. Enfin, sur le tube froid après traitement par l'acide acétique, on obtient une poussière noire très ténue de nombreux globules et des cristaux microscopiques.

(1) H. MOISSAN (*C. R.*, 1902, t. 134, p. 136).

Dans une autre expérience, 150 gr. de palladium ont été chauffés 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts. Le métal fond rapidement, mouille la paroi de charbon, dissout du carbone et enfin entre en ébullition tranquille. La vapeur vient se condenser sur le tube froid et sort par les cavités qui donnent passage aux électrodes. Il s'est volatilisé dans cette expérience 9^{gr},63 de palladium. La chaux fondue qui se trouve à une certaine distance du creuset est colorée en noir.

Si l'on sort du four électrique un culot de 150 gr. de palladium liquide saturé de carbone et qu'on le laisse refroidir, du graphite monte à la surface et la recouvre de cristaux lamelleux superposés. Puis, lorsqu'une croûte solide s'est formée, on entend des craquements secs, la surface du métal se fendille et il sort çà et là des gouttes brillantes de métal fondu et des champignons cristallins plus foncés. La surface du métal possède une couleur bleutée à reflets irisés et présente des dendrites à angles droits et des cristallisations confuses.

Sur le tube froid on trouve un feutrage de très petits cristaux, mélangé de sphérules métalliques.

Iridium. — 150 gr. de métal ont été chauffés 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts. Dès qu'il est liquide, le métal mouille le creuset, dissout du carbone, puis distille régulièrement. En 5 minutes, on a distillé 9 gr. d'iridium. Par refroidissement, il roche et fournit un métal dur qui, cependant, se lime assez bien. La surface du métal est parfois cristalline et présente en quelques points de l'iridium filiforme. Il contient 2.80 0/0 de graphite et se brise sous le choc.

Nous avons recueilli sur le tube froid une couche métallique de couleur bleue, formée de gouttelettes et de cristaux microscopiques.

Rhodium. — La première expérience de distillation de ce métal a été faite dans un four à tube de charbon. 5 gr. de rhodium étaient placés dans une nacelle de graphite et un tube de cuivre, traversé par un courant d'eau, était disposé au-dessus de cette nacelle suivant l'axe même du tube de charbon. La partie inférieure du tube était chauffée extérieurement par l'arc électrique dans notre four en chaux. On a chauffé pendant 1 minute 30 secondes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, mais les conditions de la chauffe ne sont plus comparables à celles des expériences précédentes. Après 30 secondes de chauffe, le métal était fondu, entrant en ébullition et l'on voyait des vapeurs bleues

se déposer sur le tube froid. Après l'expérience, on recueille sur le tube un métal brillant à reflets parfois bleutés, recouvert d'un amas de fines gouttelettes et de petits cristaux prismatiques. Autour de la nacelle et sur la paroi du tube de charbon, on trouve aussi de petits groupes conlus de cristaux.

150 gr. de rhodium ont été chauffés avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant 4 minutes. Le métal a fondu, puis est entré en ébullition. Il a distillé 4 gr. de rhodium. Mais avant la fin de l'expérience le creuset s'est cassé et le métal liquide a coulé dans la chaux fondue. Ce rhodium a été affiné et a fourni un métal brillant qui se limait avec facilité. A la surface du lingot se rencontraient quelques cristaux et du rhodium filiforme.

La même expérience a été répétée sur 150 gr. de métal et a fourni une distillation de 6^{gr},1 de rhodium. Le culot renfermait alors 2.19 0/0 de graphite. Le métal condensé sur le tube froid présentait une surface chagrinée, formée par un feutrage de très petits cristaux mélangés de globules plus brillants.

Enfin, 150 gr. de rhodium ont été chauffés avec le même courant pendant 5 minutes et ils ont perdu par distillation 10^{gr},2. Dans cette dernière expérience, le bas du lingot métallique fondu était recouvert de fines aiguilles de métal cristallisé.

Conclusions. — Tous les métaux de la famille du platine sont rapidement fondus, puis portés à l'ébullition dans notre modèle de four électrique avec des courants qui varient de 500 à 700 ampères sous 110 volts. Si nous partons de 150 gr. de métal, la fusion s'opère en 1 ou 2 minutes et l'ébullition régulière est atteinte avant 4 minutes. On recueille sur le tube de cuivre traversé par un rapide courant d'eau froide qui se trouve au-dessus du creuset des sphérules métalliques, des lames cristallines et le plus souvent un feutrage de très petits cristaux visibles seulement au microscope. Tous ces métaux liquides dissolvent du carbone qu'ils abandonnent par le refroidissement sous forme de graphite. Le plus difficile à distiller de tous ces métaux est l'osmium. Le palladium qui est plus facilement fusible que le platine ne paraît pas plus volatil que le platine ou le rhodium.

Le tableau suivant résume les expériences comparables de nos recherches :

	Poids.	Temps.	Ampères.	Volts.	Métal distillé.
Osmium.....	150 ^{gr}	5 ^m	700	110	29 ^{gr}
Ruthénium.....	150	5	500	110	19
Platine.....	150	5	500	110	12
Palladium.....	150	5	500	110	9,60
Iridium.....	150	5	500	110	9
Rhodium.....	150	5	500	110	10,20

En terminant l'exposé de ces études, il nous reste un devoir agréable à remplir, celui de remercier M. G. Matthey, de Londres, qui a eu la bienveillance de mettre à notre disposition des échantillons coûteux de ces métaux rares dont une partie a été volatilisée dans nos expériences. Notre étude n'a été possible que grâce à son aimable intervention.

N° 42. — Sur la réduction de l'oxyde de thorium par le bore et la préparation de deux borures ThB^4 et ThB^6 ; par M. BINET du JASSONNEIX.

A une température très élevée l'oxyde de thorium est réduit par le bore. Dans un four à vent, chauffé au charbon de cornue, le mélange de bore et d'oxyde se transforme en une masse grise pulvérulente, partiellement attaquable par l'acide chlorhydrique, mais il est impossible d'obtenir ainsi une fonte métallique ou des borures définis. Au four électrique, la réduction se fait rapidement, mais la fusion du produit obtenu n'a lieu qu'avec un courant très intense.

Si l'on chauffe au four à tube, dans une nacelle de charbon, un mélange aggloméré en pastilles de thorine et de bore, on obtient en 3 ou 4 minutes, avec un courant de 500 ampères sous 100 volts un produit non fondu qui conserve encore la forme des pastilles, mais dont la surface et la cassure présentent une apparence entièrement métallique.

La fusion n'a lieu que si l'on porte pendant quelques minutes l'intensité du courant à 700 ampères.

Les fontes obtenues ne sont pas toujours homogènes; elles sont d'une couleur jaune très claire lorsque leur teneur en bore est faible, d'une couleur rouge très prononcée lorsqu'elles sont plus riches; elles sont toutes très dures et les premières présentent souvent, dans leur masse, des géodes de petits cristaux prismatiques allongés. Elles sont légèrement carburées dans la partie qui était au contact de la nacelle.

L'acide chlorhydrique, étendu ou concentré, attaque ces fontes assez vivement à chaud, mais lentement à froid. L'attaque s'arrête rapidement. L'hydrogène qui se dégage brûle avec une flamme verte au moment de sa production. Il entraîne une petite quantité de carbures d'hydrogène, mais il n'a pas été possible d'y déceler une quantité appréciable d'hydrogène boré. L'acide azotique dissout facilement les fontes borées de thorium en laissant un léger

résidu formé d'oxyde non réduit et de borure de carbone amorphe et poreux.

Lorsque la quantité de bore employée est exactement suffisante pour la réduction de l'oxyde, la fonte obtenue contient néanmoins 10 0/0 environ du métalloïde ; elle laisse, après dissolution dans l'acide azotique, un résidu abondant d'oxyde non réduit. Lorsqu'on augmente la proportion de bore dans le mélange primitif, la fusion devient de plus en plus difficile : une partie de bore se volatilise, une autre se combine avec le carbone, et les fontes ainsi préparées, qui dissolvent une quantité notable de borure de carbone ne contiennent pas plus de 17 à 18 0/0 de bore combiné au thorium.

Séparation du borure ThB^4 . — Les fontes de couleur claire, dont la teneur en bore ne dépasse pas 10 à 12 0/0, sont pulvérisées et traitées par l'acide chlorhydrique au dixième jusqu'à cessation de l'attaque ; le résidu, lavé et séché, se présente sous l'aspect d'une poudre métallique, de couleur légèrement jaune, dans laquelle on distingue des fragments de cristaux prismatiques allongés. Sa densité est de 7,5 à 15°.

Ce borure de thorium est attaqué lentement par l'acide chlorhydrique concentré à froid, et vivement à chaud. L'acide azotique le dissout facilement à froid. Projeté dans la potasse fondue, il brûle avec une vive incandescence, mais les solutions alcalines sont sans action sur lui.

Analyse. — Un poids connu de borure de thorium est dissous dans l'acide azotique étendu ; le léger résidu laissé par l'acide est recueilli sur un filtre taré et retranché de la prise d'essai. Le bore est dosé par un titrage volumétrique de l'acide borique formé, suivant la méthode de Jones modifiée par Stock (1), après entraînement par l'alcool méthylique. Le poids du thorium se déduit de celui de l'oxyde après évaporation et calcination du nitrate dans un creuset taré.

Différentes préparations ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour ThB^4 .
Thorium.....	83.2	83.6	83.1	84	84.1
Bore.....	15.8	16.1	15.9	"	15.9

La composition du borure étudié est donc représentée par la formule ThB^4 .

(1) A. STOCK (*C. R.*, t. 130, p. 1087.)

Séparation du borure ThB^6 . — Lorsque les fontes de thorium ont été préparées avec un excès de bore, elles ne sont plus homogènes : dans leur cassure on remarque des plages d'une couleur jaune bronzée claire à côté d'autres dont la coloration va jusqu'au rouge. On peut en extraire un second borure défini par le traitement suivant : ces fontes, dont la teneur en bore dépasse 12 0/0, sont pulvérisées et traitées par l'acide chlorhydrique étendu, à froid, jusqu'à cessation de l'attaque ; on trouve dans le résidu une quantité variable du borure précédemment décrit, mélangée avec un produit non cristallisé, bien métallique, d'une couleur rouge violacée. Ce corps est séparé du borure ThB^4 par l'action de l'acide chlorhydrique concentré qui dissout seulement ce dernier.

Le second borure ainsi obtenu n'est attaqué ni par les acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique, ni par les solutions alcalines ; il se dissout, au contraire, facilement dans l'acide azotique même étendu, mais à chaud seulement. Sa densité est de 6,4 à 15°.

Analyse. — L'analyse de ce borure a été faite de la même façon que celles du borure précédemment décrit : trois préparations provenant de fontes différentes ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Théorie pour ThB^6 .
Thorium	77.8	78.2	78.0	77.9
Bore.....	21.8	21.5	21.9	22.1

La composition du borure étudié est donc représentée par la formule ThB^6 .

Ce borure peut être rangé à la suite des borures CaB^6 , SrB^6 , BaB^6 , préparés par M. H. Moissan au four électrique (1).

(Travail fait au laboratoire de M. H. Moissan, à la Sorbonne.)

N° 43. — Action des bromures alcalins sur le carbonate de baryum ; par M. Edm. TAPONIER.

MM. Cantoni et Goguèlia ayant étudié dans le *Bulletin de la Société chimique* du 5 janvier 1905, l'action des chlorures alcalins sur le carbonate de baryum, je me propose dans cet article d'examiner l'action des bromures alcalins sur ce même carbonate alcalino-terreux.

(1) H. MOISSAN (*C. R.*, t. 125, p. 629.)

L'étude de ces doubles décompositions a une certaine importance pour fixer les conditions d'un dosage gravimétrique car jusqu'à présent on n'a pour ainsi dire pas tenu compte de l'action exercée sur le précipité par le sel en dissolution formé par double décomposition.

L'appareil que j'ai employé pour mes essais est celui qu'a décrit M. E. Durand (1) dans son travail sur la solubilité des malonates alcalino-terreux et perfectionné par H. Cantoni (2) de telle manière que l'on puisse chauffer à des températures supérieures à 100° sans que le liquide qui contient le bromure en solution subisse une concentration quelconque.

L'appareil se compose en gros d'une cuve en cuivre servant de bain d'huile et pourvue d'un agitateur central mis en mouvement par un petit moteur électrique. Dans ce bain d'huile viennent plonger trois ballons en verre d'Iéna d'un litre de capacité et à large col, fermé chacun par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous. Par l'un des tubes passe le tube d'un réfrigérant ascendant et par l'autre la tige d'un siphon aboutissant dans l'intérieur du ballon à un filtre à succion en porcelaine de Wagner. Ce filtre est rempli de laine de verre, d'amiante bien lavée et de coton. En outre un petit régulateur à mercure permet de maintenir la température constante.

Les divers facteurs considérés ont été la concentration, le temps et la température.

A. — FONCTION DE LA CONCENTRATION.

Action des bromures de potassium et de sodium sur le carbonate de baryum en présence d'eau à l'ébullition pendant un temps constant.

Tous les essais ont été faits en faisant agir sur 5 gr. de carbonate de baryum amorphe et pulvérulent 500 cc. d'une solution de bromure de concentration connue.

Ces concentrations ont été prises de 0,05-0,15-0,30-0,50-1-2-3-5-10-20-30 0/0 et le liquide a été maintenu à légère ébullition pendant 7 heures.

Les résultats obtenus sont :

(1) E. DURAND, *Thèse de Genève*, 1902, p. 23.

(2) CANTONI, *Ann. chim. anal.*, t. 9, p. 81.

A. — Pour le bromure de potassium.

Concentration de la solution de HBr en %.	Température.	Temps.	Quantité de BaCO ³ décomposé calculé pour 100 cc. de solution.	
			Résultats.	Moyennes.
0,05 %	Ebullition.	7 h.	0,007108	0,007102
"	"	"	0,007096	
0,15 %	"	"	0,007188	0,007198
"	"	"	0,007208	
0,30 %	"	"	0,007269	0,007271
"	"	"	0,007273	
0,50 %	"	"	0,007724	0,007730
"	"	"	0,007735	
1 %	"	"	0,009208	0,009215
"	"	"	0,009222	
2 %	"	"	0,010351	0,010363
"	"	"	0,010375	
3 %	"	"	0,011635	0,011643
"	"	"	0,011651	
5 %	"	"	0,012841	0,012856
"	"	"	0,012871	
10 %	"	"	0,014285	0,014300
"	"	"	0,014315	
20 %	"	"	0,014772	0,014785
"	"	"	0,014779	
30 %	"	"	0,015085	0,015085

B. — Pour le bromure de sodium.

Concentration de la solution de NaBr en %.	Température.	Temps.	Quantité de BaCO ³ décomposé calculé pour 100 cc. de solution.	
			Résultats.	Moyennes.
0,05 %	Ebullition.	7 h.	0,005922	0,005945
"	"	"	0,005968	
0,15 %	"	"	0,0070294	0,0070174
"	"	"	0,0070055	
0,30 %	"	"	0,0082376	0,0082979
"	"	"	0,0083583	
0,50 %	"	"	0,009273	0,0093005
"	"	"	0,009318	
1 %	"	"	0,011218	0,011474
"	"	"	0,011730	
2 %	"	"	0,011911	0,011958
"	"	"	0,012005	

Concentration de la solution de NaBr en $\frac{0}{100}$.	Température.	Temps.	Quantité de BaCO_3 décomposé calculé pour 100 cc. de solution.	
			Résultats.	Moyennes.
3 $\frac{0}{100}$	"	"	0,013040	} 0,013190
"	"	"	0,013341	
5 $\frac{0}{100}$	"	"	0,014085	} 0,014124
"	"	"	0,014163	
10 $\frac{0}{100}$	"	"	0,016354	} 0,016611
"	"	"	0,016874	
20 $\frac{0}{100}$	"	"	0,016901	} 0,016958
"	"	"	0,017015	
30 $\frac{0}{100}$	"	"	0,017876	0,017876

C. — FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.

Action des bromures de potassium et de sodium sur le BaCO_3 en présence d'eau pendant un temps constant à des températures variables.

Les expériences ont été faites avec 5 gr. de BaCO_3 , sur lesquels j'ai fait agir 500 cc. d'une solution de bromure à 10 $\frac{0}{100}$, pendant 7 heures, aux températures variables; ébullit. 80, 60, 40°, temp. ordinaire.

Les résultats obtenus sont pour :

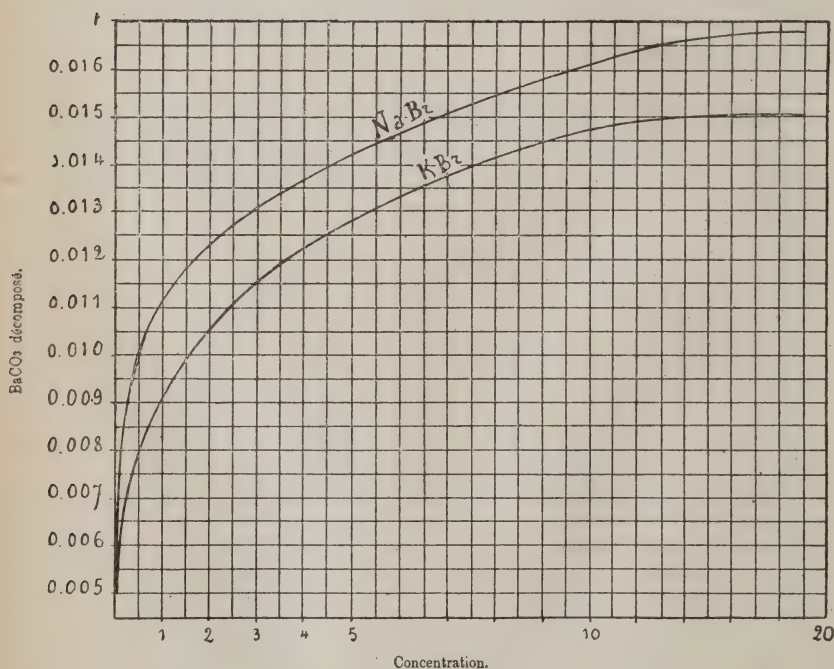
Bromure de potassium.

Concentration.	Température.	Temps.	Grammes de BaCO_3 par 100 cc. de solution.	
			Résultats.	Moyennes.
10 $\frac{0}{100}$	Ordinaire.	7 h.	0,012083	} 0,012105
"	"	"	0,012127	
10 $\frac{0}{100}$	40°.	"	0,012498	} 0,012788
"	"	"	0,013078	
10 $\frac{0}{100}$	60°	"	0,012855	} 0,012988
"	"	"	0,013121	
10 $\frac{0}{100}$	80°	"	0,013659	} 0,013833
"	"	"	0,014016	
10 $\frac{0}{100}$	Ebullition.	"	0,014285	} 0,014300
"	"	"	0,014316	

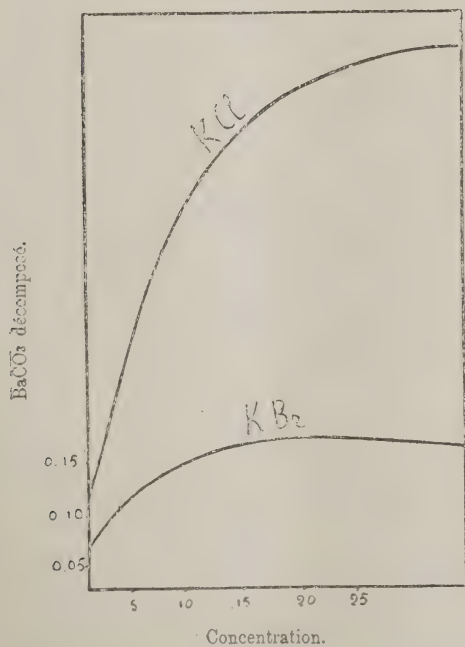
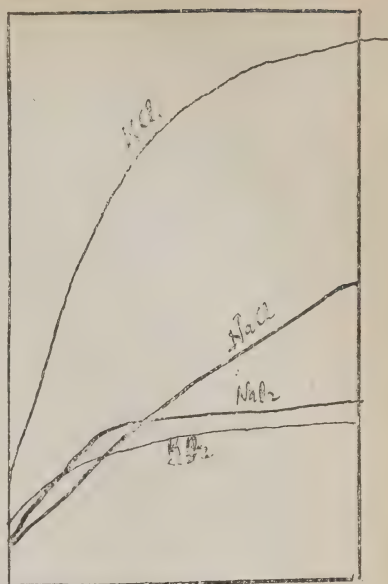
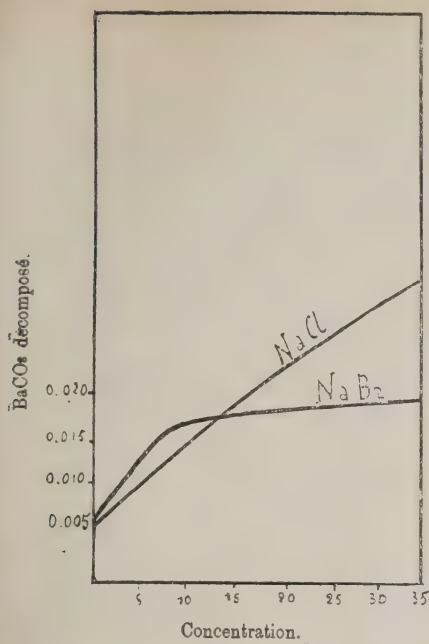
Bromure de sodium.

Concentration.	Température.	Temps.	Grammes de BaCO_3 décomposé par 100 cc. de solution.	
			Résultats.	Moyennes.
10 0/0	(Ord. 11-20°).	7 h.	0,01226	} 0,01199
"	"	"	0,01172	
10 0/0	40°	"	0,01265	} 0,01204
"	"	"	0,01603	
10 0/3	60°	"	0,013145	} 0,013604
"	"	"	0,013145	
10 0/0	80°	"	0,014887	} 0,014928
"	"	"	0,014969	
10 0/9	Ebullition.	"	0,916354	} 0,016614
"	"	"	0,016878	

En comparant les deux courbes obtenues pour les bromures de



potassium et de sodium en fonction de la concentration, je vois que l'attaque est sensiblement plus forte avec le sel de sodium.



Mais cependant pour une très faible concentration (0.05 0/0) elle est plus faible pour le sel de sodium

$$(\text{NaBr} = 0,005945 - \text{KBr} = 0,007102).$$

Pour la concentration de 0.15 0/0 l'attaque est sensiblement la même, puis pour des teneurs plus fortes les deux courbes s'écartent d'une quantité qui reste à peu près constante et dont la valeur est d'environ 0,0015 de BaCO_3 décomposé par 100 cc. de solution.

Si nous comparons maintenant avec les courbes obtenues par MM. Cantoni et Goguèlia pour les chlorures nous voyons que :

a) Pour les sels de potassium l'attaque est beaucoup plus forte dans le cas du chlorure, que dans le cas du bromure mais que toutefois les deux courbes sont des paraboles très allongées; c'est-à-dire ont donc la même allure.

b) Que dans le cas des sels de sodium l'attaque n'est guère plus forte pour le chlorure que pour le bromure, mais que les deux courbes obtenues sont d'allure différente. Tandis que pour le chlorure de sodium MM. Cantoni et Goguèlia obtiennent sensiblement une droite, pour le bromure de sodium la courbe reste une parabole comme dans le cas du sel de potasse, et cette parabole tend à devenir parallèle à l'axe des concentrations.

B. — FONCTION DU TEMPS.

Action des bromures de potassium et de sodium sur le carbonate de baryum en présence d'eau à l'ébullition pendant des temps variables.

Les essais en fonction du temps ont été faits avec 5 gr. de CaCO_3 et une solution à 10 0/0 de bromure. L'ébullition était maintenue pendant toute la durée des expériences qui a été de 1 h., 2 h., 3 h., 4 h., 5 h., 6 h., 7 h., 22 h. Un essai a aussi été fait au moment où le liquide entraînait en ébullition.

Les résultats obtenus sont :

Bromure de potassium.

Concentration.	Température.	Temps.	Grammes de BaCO_3 décomposé par 100 cc. de solution.	
			Résultats.	Moyennes.
10 0/0	Ebullition.	Au début.	0,011627	} 0,011988
"	"	"	0,012347	
10 0/0	"	1 h.	0,012083	} 0,012170
"	"	"	0,012257	

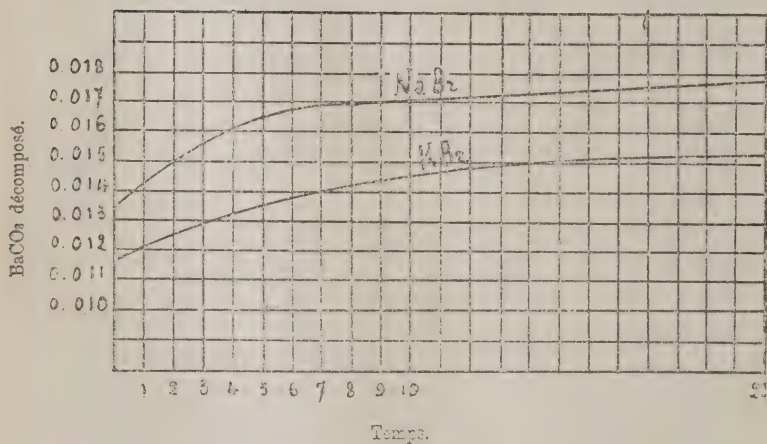
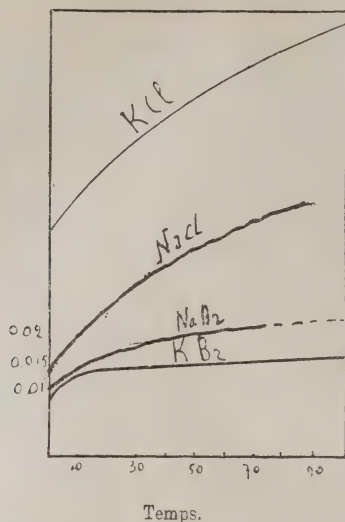
Grammes de BaCO_3 décomposé par 100 cc. de solution.				
Concentration.	Température.	Temps.	Résultats.	Moyennes.
10 %	"	2 h.	0,012402	} 0,012463
"	"	"	0,012524	
10 %	"	3 h.	0,012698	} 0,012801
"	"	"	0,012904	
10 %	"	4 h.	0,012911	} 0,012958
"	"	"	0,013005	
10 %	"	5 h.	0,013255	} 0,013448
"	"	"	0,013646	
10 %	"	6 h.	0,013287	} 0,014843
"	"	"	0,014399	
10 %	"	7 h.	0,014285	} 0,014300
"	"	"	0,014316	
10 %	"	22 h.	0,015325	} 0,015550
"	"	"	0,015775	

Bromure de sodium.

Grammes de BaCO_3 décomposé par 100 cc. de solution.				
Concentration.	Température.	Temps.	Résultats.	Moyennes.
10 %	Ebullition.	Au début.	0,01304	} 0,01316
"	"	"	0,01328	
10 %	"	1 h.	0,01409	} 0,01421
"	"	"	0,01433	
10 %	"	2 h.	0,01426	} 0,01444
"	"	"	0,01462	
10 %	"	3 h.	0,01527	} 0,01565
"	"	"	0,01603	
10 %	"	4 h.	0,01601	} 0,01605
"	"	"	0,01609	
10 %	"	5 h.	0,01649	} 0,01664
"	"	"	0,01679	
10 %	"	6 h.	0,01679	} 0,01679
"	"	"	0,01684	
10 %	"	7 h.	0,01678	} 0,01687
"	"	"	0,01696	
10 %	"	22 h.	0,01758	0,01758

Comme on le voit les courbes obtenues en fonction du temps ont à peu près la même allure. A partir de 5 h. d'ébullition, l'équilibre semble établi et les courbes tendent à devenir parallèles à

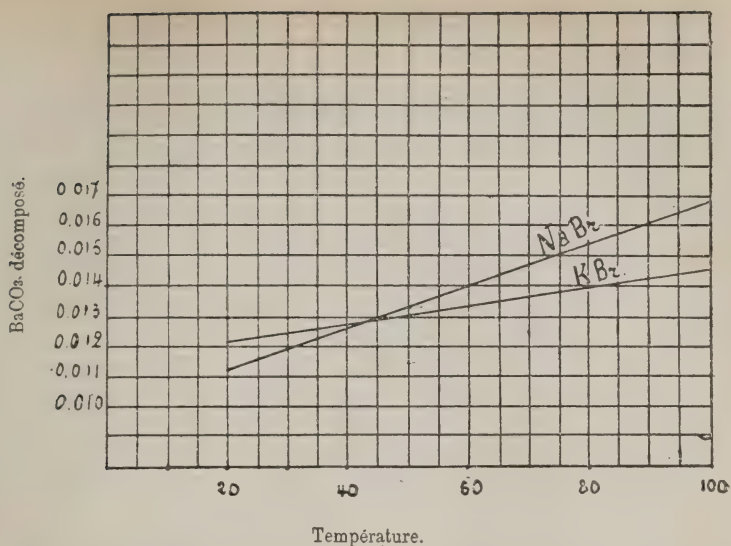
l'axe des x. L'action du sel de sodium est toutefois un peu plus forte que celle du sel de potassium.



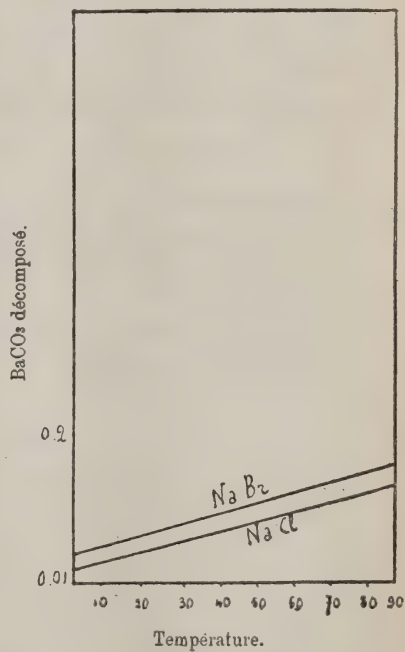
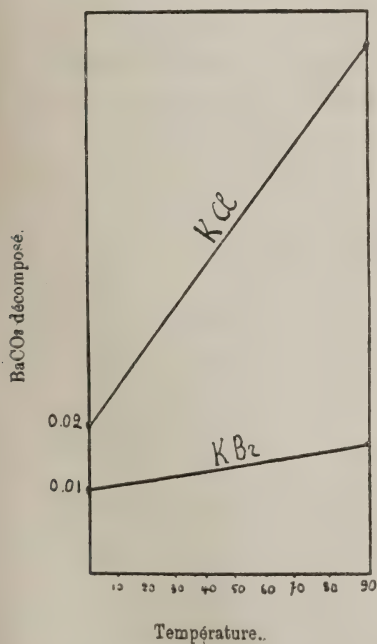
Si je compare avec les courbes qui ont été trouvées (1) pour les chlorures je crois que les bromures ont une action plus faible et que l'allure des courbes diffère passablement.

Dans le cas des chlorures, c'est le sel de potassium qui a le plus d'action, tandis que c'est le sel de sodium pour les bromures.

(1) CANTONI et GOGUELIA, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 33, n° 1.



Les lignes obtenues sont des droites qui se coupent sensible-



ment vers 45°. Au-dessus de cette température c'est le sel de

sodium qui a donc la plus forte action, au-dessous c'est le sel de potassium.

Si nous examinons les chiffres obtenus nous trouvons que la différence entre l'attaque à la température ordinaire et l'ébullition est de 0,004624 pour NaBr, tandis qu'elle n'est que de 0,002195 pour KBr, soit environ la moitié. Comme nous avons affaire à des droites, on peut en appliquant l'équation $q = q'[1 + (t - t')\alpha]$ trouver quelle quantité q de BaCO_3 est décomposée pour une température t si on connaît la quantité q' décomposée par une température t' . Pour le bromure de potassium $\alpha = 0,000026125$ et pour le bromure de sodium $\alpha = 0,00005295$.

Si nous comparons maintenant avec les courbes déjà parues pour les chlorures nous voyons que : tandis que l'attaque est plus forte pour le chlorure que pour le bromure dans le cas des sels de potassium, elle est un peu plus faible pour le chlorure que pour le bromure dans le cas des sels de sodium.

Action du bromure d'ammonium sur le carbonate de baryum en présence d'eau à l'ébullition.

Dans le cas du sel d'ammonium l'attaque est beaucoup plus forte et ceci pour la raison suivante : il se forme du carbonate d'ammonium qui à l'ébullition se dissocie en acide carbonique et ammoniaque qui s'échappent, de sorte que la réaction



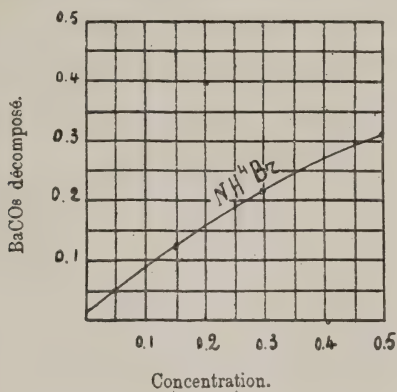
ne va plus dans les deux sens, elle n'est plus inverse, comme pour les sels de sodium et de potassium.

Dans cette série d'essais les agitateurs étaient en verre, ceux de nickel étant attaqués.

Les résultats obtenus en fonction de la concentration sur 5 gr. de BaCO_3 sont les suivants :

Concentration.	Température	Temps.	Grammes de BaCO_3 décomposé par 100 cc. de solution.	
			Résultats.	Moyennes.
0,05 %	Ebullition.	7 h.	0,050080	} 0,050171
»	»	»	0,050262	
0,15 %	»	»	0,11859	} 0,12228
»	»	»	0,12597	
0,30 %	»	»	0,22646	} 0,22736
»	»	»	0,22826	
0,50 %	»	»	0,30152	} 0,30327
»	»	»	0,30502	

Dans une deuxième série d'essais, j'ai fait réagir sur le 20^e d'une molécule-gramme de BaCO_3 , soit sur 9^{gr},85 des quantités de bromure d'ammonium, calculées en fraction de 20^e de la molécule-gramme et dissoutes dans 500 cc. d'eau distillée. J'ai cherché quel était le temps nécessaire pour amener la dissolution comp ète



du BaCO_3 . Le mode d'ébullition semble jouer un rôle assez important dans la durée de la désagrégation, il faut une ébullition assez vive afin que le CO_2 et l' NH_3 soient chassés. L'adjonction de perles de verre dans le ballon favorise la réaction en rendant l'ébullition plus régulière.

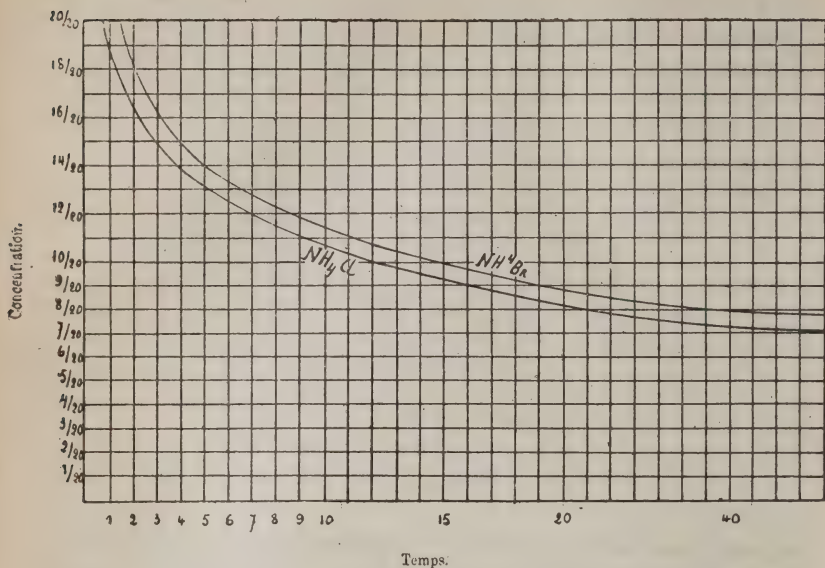
Les résultats obtenus sont :

Concentration de NH_4Br .	Quantité de BaCO_3 .	Température.	Durée.
1 mol.-gr. = 98 ^{gr}	9,85	Ebullition.	1 h. $\frac{3}{4}$
18/20 " = 88,2	"	"	2 h. $\frac{1}{4}$
16/20 " = 78,4	"	"	3 h. $\frac{1}{2}$
14.30 " = 68,6	"	"	5 h. $\frac{1}{4}$
12/20 " = 58,8	"	"	8 h. $\frac{1}{2}$
10/20 " = 49 ^{gr}	"	"	15 h.
8/20 " = 39,2	"	"	23 h.
6/20 " = 29,4	"	"	50 h.
4/20 " = 19,6	"	"	80 h.

Avec 2/20 même après 96 h. tout le BaCO_3 n'était pas attaqué.

Comme le montre la figure la courbe obtenue a exactement la même forme que celle donnée par MM. Cantoni et Goguèlia pour le chlorure d'ammonium. Elle est simplement un peu déplacée par rapport aux axes, ceci provenant de ce que l'attaque est un peu plus faible pour le bromure que pour le chlorure ou encore du

fait que le bromure d'ammonium se dissociant très facilement à



l'ébullition, une petite partie de ce sel se dissocie avant de réagir sur le $BaCO_3$.

*Action des bromures alcalins sur le carbonate de baryum
après 90 jours
à la température ordinaire et un demi litre de solution.*

J'ai aussi effectué une série d'essais à la température ordinaire en faisant agir sur 5 gr. de $BaCO_3$ des solutions de bromures de concentration différente. Les solutions ont été tenues pendant 98 jours dans des flacons hermétiquement fermés et à une température de 15-20°. Les analyses faites sur 350 cc. de solution.

Les résultats obtenus sont :

Solution de KBr. 5 ^{gr} par litre.	Température. 15-20	Temps. 68 jours.	$BaCO_3$ employé. 5 gr.	Grammes de $BaCO_3$ décomposé par 100 cc.
5	"	"	"	0,0091313
11,9	"	"	"	0,0098735
11,9	"	"	"	0,0099046
20	"	"	"	0,0100740
20	"	"	"	0,0105330

Solution de NH_4Br .	Température.	Temps.	BaCO_3 employé.	Grammes de BaCO_3 décomposé par 100 cc.
5 ^{gr} par litre.	»	»	»	0,0092413
5 »	»	»	»	0,0096640
10,3 »	»	»	»	0,0100541
10,3 »	»	»	»	0,0099596
20 »	»	»	»	0,0117890
20 »	»	»	»	0,0110650
Solution de NH_4I .				
5 ^{gr} par litre.	»	»	»	0,033676
5 »	»	»	»	0,034206
9,8 »	»	»	»	0,042131
9,8 »	»	»	»	0,042563
20 »	»	»	»	0,058026
20 »	»	»	»	0,058557

Si nous examinons ces chiffres et si nous les comparons avec ceux parus dans le *Bulletin de la Société chimique* du 5 janvier 1905 pour les chlorures alcalins nous voyons que dans le cas des bromures, l'action décroît du sel d'ammonium au sel de potassium en passant par le sel de sodium, tandis que pour les chlorures alcalins elle décroît du sel d'ammonium au sel de sodium en passant par celui de potassium.

N° 44. — Sur un nouveau procédé de dosage de l'acide hydrosulfureux dans les hydrosulfites et dans leurs combinaisons avec la formaldéhyde ; par MM. A. SEYEWETZ et BLOCH.

L'acide hydrosulfureux et les hydrosulfites réduisent, comme on le sait, les sels haloïdes d'argent en donnant de l'argent métallique.

Ayant constaté que les produits de décomposition des hydrosulfites (sulfites, bisulfites, hyposulfites) sont sans action sur les sels haloïdes d'argent, ce qui n'a pas lieu pour les sels d'argent solubles (1), nous avons utilisé la réduction du chlorure d'argent (qui est le sel haloïde le plus facilement réductible) pour le dosage de l'acide hydrosulfureux dans les hydrosulfites.

Nous avons d'abord étudié la réaction, sur le chlorure d'argent en suspension dans l'eau, en dissolvant après réduction l'excès de sel d'argent dans l'ammoniaque, mais cette réaction n'étant pas très rapide, la méthode n'est pas suffisamment précise, car ce

(1) Les sels d'argent solubles donnent en effet du sulfure d'argent par décomposition de l'hyposulfite d'argent qui prend naissance avec les hyposulfites.

manque de rapidité favorise la décomposition de la solution d'hydrosulfite pendant le dosage.

En remplaçant le chlorure d'argent en suspension dans l'eau, par une dissolution de ce corps dans un excès d'ammoniaque, nous avons supprimé cette difficulté, car nous avons pu obtenir une réduction immédiate et déduire du poids d'argent le titre de la solution d'hydrosulfite.

Afin de vérifier si la méthode donne des résultats constants, nous l'avons appliquée à des volumes croissants : 1° d'une même solution d'hydrosulfite de soude ; 2° de solutions de concentration variable.

Les solutions d'hydrosulfite ont été préparées avec de l'eau distillée bouillie, en se mettant le plus complètement possible à l'abri de l'oxydation à l'air. Aussitôt la solution préparée on l'introduit dans la liqueur ammoniacale renfermant 4 à 5 fois la quantité de chlorure d'argent pouvant être réduite théoriquement : l'argent se précipite immédiatement. On le recueille, on le lave à l'eau ammoniacale, puis on le pèse après calcination.

Nous avons constaté que ce précipité est bien constitué par de l'argent métallique pur. En effet, son poids ne varie pas sensiblement suivant qu'on le pèse sur filtre taré, après calcination à l'air, ou dans un courant d'hydrogène.

Il est, en outre, totalement soluble dans l'acide nitrique étendu et froid (1).

En appliquant notre méthode de dosage à un échantillon d'hy-

(1) NOTA. — Pour nous mettre à l'abri des erreurs qui pourraient résulter de la présence des sulfures dans les produits de décomposition de l'hydrosulfite (les sulfures précipitant le chlorure d'argent ammoniacal) nous avons vérifié expérimentalement la possibilité de séparer le sulfure d'argent de l'argent métallique.

Dans ce but, nous avons ajouté un excès de chlorure d'argent ammoniacal, d'une part dans une solution d'hydrosulfite additionnée d'un volume connu d'une solution titrée de sulfure d'ammonium, d'autre part dans le même volume de sulfure d'ammonium, non additionné d'hydrosulfite. Les produits de la réduction recueillis et lavés ont été traités par de l'acide nitrique froid étendu au 1/3 pour dissoudre l'argent, puis recueillis sur filtre, lavés et calcinés dans un courant d'hydrogène.

Voici les résultats :

Quantité d'argent trouvée.

1° Avec 5 cc. de solution de sulfure seul.....	0 ^{gr} ,1485
2° Avec 5 cc. de solution de sulfure + 20 cc. de solution d'hydrosulfite à 2 0/0.....	0 ^{gr} ,1503

La faible différence entre ces deux résultats permet d'admettre que l'argent

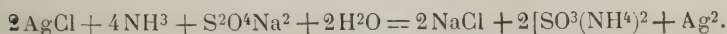
drosulfite de soude anhydre concentré de la Badische anilin, voici les résultats que nous avons trouvés :

Poids d'argent recueilli.

	Pour 5 cc. de solution d'hydrosulfite.		Pour 10 cc. de solution d'hydrosulfite.		Pour 20 cc. de solution d'hydrosulfite.	
	N° 1.	N° 2.	N .	N° 2.	N° 1.	N° 2.
Solution à 2 0/0...	0,0949	0,0935	0,4912	0,4917	0,3818	0,3850
— à 4 0/0...	0,1933	0,1943	0,3907	0,3927	0,7847	0,7858

Ces résultats sont suffisamment concordants pour qu'on considère la méthode comme exacte. Les petites différences sont de l'ordre des erreurs pouvant provenir de la décomposition de l'hydrosulfite dans la préparation des solutions ou de l'homogénéité imparfaite d'un produit aussi facilement altérable.

Si l'on calcule la teneur de l'hydrosulfite en hydrosulfite de soude anhydre pur en admettant comme pour l'indigo qu'une molécule de $\text{S}^2\text{O}^4\text{Na}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ (formule de Bernthsen), libère H^2 , on aura l'équation suivante :



En rapportant les résultats trouvés à cette équation, on a les teneurs suivantes en hydrosulfite pur :

Teneur en hydrosulfite de soude anhydre pur ($\text{S}^2\text{O}^4\text{Na}^2$).

	Pour 5 cc. de solution d'hydrosulfite.		Pour 10 cc. de solution d'hydrosulfite.		Pour 20 cc. de solution d'hydrosulfite.	
	N° 1.	N° 2.	N° 1.	N° 2.	N° 1.	N° 2.
Solution à 2 0/0...	76,43	76,94	77,02	77,23	76,89	77,53
— à 4 0/0...	77,84	78,25	78,67	79,06	79,01	79,43

provenant de l'hydrosulfite s'est totalement dissous dans l'acide nitrique, et que le sulfure d'argent est resté insoluble.

Cette méthode de séparation appliquée au dosage des sulfures dans de l'hydrosulfite en poudre concentré B. A. S. F., qui est resté exposé à l'air humide jusqu'à décomposition totale de l'acide hydrosulfureux, nous a montré, en faisant des prises d'essai à divers moments de la décomposition, qu'il ne se forme pas de sulfures.

Afin de voir si le dosage par le chlorure d'argent ammoniacal donne des résultats comparables à ceux fournis par la méthode habituelle au carmin d'indigo, nous avons titré par les deux procédés une solution d'hydrosulfite de soude à 20/0 en opérant dans un courant d'hydrogène et observant toutes les précautions habituelles pour éviter l'oxydation par l'air de l'hydrosulfite. Les résultats obtenus dans le dosage avec le chlorure d'argent ammoniacal sont supérieurs à ceux que donne le titrage par le carmin d'indigo.

Nous avons également comparé notre méthode à celle qui utilise la réduction de l'oxyde de cuivre ammoniacal (1), en opérant dans un courant d'hydrogène, mais ce procédé donne des résultats beaucoup trop forts, l'oxyde de cuivre ammoniacal étant réduit par les produits de décomposition de l'hydrosulfite (bisulfite, hyposulfite).

Titration des combinaisons d'hydrosulfite de soude et de formaldéhyde par le chlorure d'argent ammoniacal.

Le composé désigné dans le commerce sous le nom d'hyraldite, et que les travaux de Baumann, Thesmar et Frossard (2) ont montré être formé par un mélange en proportion variable d'hydrosulfite-formaldéhyde répondant à la formule $\text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (dans laquelle l'hydrosulfite répond à la formule de Schützenberger) et de bisulfite-formaldéhyde $\text{NaHSO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, ne peut pas être titré par le carmin d'indigo comme l'hydrosulfite de soude. L'acide hydrosulfureux qu'elle contient n'exerce, en effet, son action réductrice que vers 80° et cette action n'est pas complète en solution neutre. En outre, en solution alcaline la formaldéhyde décolore l'indigo à chaud. Enfin, en solution acide la décoloration de l'indigo n'est pas nette.

MM. Baumann, Thesmar et Frossard ont titré l'hydrosulfite dans ces combinaisons par la réduction de l'oxyde de cuivre ammoniacal en opérant, à la température de 55°, dans un courant d'hydrogène, ainsi que par la liqueur d'iode, mais ces procédés ne sont applicables qu'en l'absence des produits de décomposition de l'hyraldite, tels que l'hyposulfite, le sulfite ou le bisulfite de soude.

Nous avons constaté que la solution aqueuse d'hyraldite ne réduit que lentement à froid la solution de chlorure d'argent

(1) SCHUTZENBERGER et RISLER, *D. ch. G.*, 1879 t. 12, p. 1774. — A. BERNTHSEN, *ibid.*, 1880, t. 13 p. 2281.

(2) *Revue des matières colorantes*, 1904, t. 8, p. 353.

ammoniacal, mais cette réduction est immédiate et complète vers 80°. La formaldéhyde est sans action sur le chlorure d'argent ammoniacal et se transforme comme dans le procédé à l'oxyde de cuivre ammoniacal en hexaméthylène-tétramine. On additionne la solution aqueuse d'hyraldite de quatre fois environ la quantité théorique de chlorure d'argent ammoniacal et on maintient le liquide pendant 4 à 5 minutes au voisinage de l'ébullition. On recueille ensuite l'argent et on le pèse comme dans le dosage des hydrosulfites.

Nous avons vérifié la méthode de titrage sur des solutions de concentration variable d'hyraldite C extra, de la Manufacture lyonnaise de matières colorantes, en opérant sur des volumes croissants 5, 10 et 20 cc. de solution. Voici les résultats obtenus :

Poids d'argent recueilli.

	Pour 5 cc. de solution d'hydrosulfite.		Pour 10 cc. de solution d'hydrosulfite.		Pour 20 cc. de solution d'hydrosulfite.	
	N° 1.	N° 2.	N° 1.	N° 2.	N° 1.	N° 2.
Solution à 2 0/0....	0,1048	0,1054	0,2111	0,2111	0,4270	0,4260
— à 4 0/0....	»	»	0,4237	»	»	... »

Si l'on suppose qu'une molécule d'hyraldite



réduit 2AgCl , on trouve d'après les poids d'argent précédents une teneur variant entre 84.42 et 86 de combinaison



pour 100 gr. d'hyraldite C extra. On voit que les résultats croissent légèrement avec la quantité d'hyraldite employée dans le titrage et avec la concentration des solutions, comme nous l'avions constaté déjà dans le dosage de l'hydrosulfite de soude.

En résumé, notre méthode de dosage est d'une exécution facile et donne avec les produits commerciaux qui renferment tous des produits de décomposition de l'acide hydrosulfureux, des résultats plus précis que les méthodes par réduction de l'oxyde de cuivre ammoniacal ou du carmin d'indigo.

(Ecole de chimie industrielle de Lyon.)

N° 45. — Sur la déshydratation des éthers β -alcoyloxy-pivaliques (III); par M. A. COURTOT.

*Déshydratation du diméthoxy-pivalate d'éthyle.
Acide diméthylisopropénylacétique.*

Préparation du diméthoxy-pivalate d'éthyle. — Nous avons obtenu cet éther, dans d'excellentes conditions de rendement, en condensant 40 grammes d'acétone pure et sèche avec 100 grammes de bromoisobutyrate d'éthyle en présence de 40 grammes de zinc et 100 grammes de benzène sec.

En distillant le produit de la réaction, on constate qu'il s'est formé uniquement du diméthoxy-pivalate d'éthyle qui bout à 91° sous 17 millimètres. Le rendement de l'opération atteint et dépasse 90 0/0.

Acide diméthoxy-pivalique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{COH} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CO}^2\text{H}.$ — Nous l'avons

préparé par saponification de son éther au moyen de la potasse alcoolique. En distillant le produit de la réaction sous 10 millimètres de pression il passe d'abord quelques gouttes d'acide isobutyrique, puis la masse commence à se décomposer. Nous avons alors arrêté la distillation et le résidu a cristallisé.

L'acide diméthoxy-pivalique, recristallisé dans l'éther, donne de petits cristaux blancs qui fondent en se décomposant vers 153° ainsi que l'indiquent Reformatsky et Plesconosow (1).

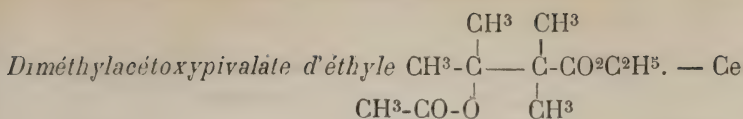
Analyse : Subst., 2245; CO^2 , 4721; H^2O 1941; C 0/0, 57.35; H, 9.67 — calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^3$: C 0/0, 57.54; H, 9.59.

Diméthoxy-pivalate d'éthyle. — La condensation de l'acétone avec le bromisobutyrate d'éthyle donne le diméthoxy-pivalate d'éthyle presque pur; une seule rectification suffit pour obtenir cet éther à l'état de pureté.

C'est un liquide visqueux, à peu près inodore, qui bout à 91° sous 17 millimètres.

Analyse : Subst., 2233; CO^2 , 5059; H^2O , 2075; C 0/0, 61.79; H, 10.40 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{18}\text{O}^3$: C 0/0, 62.07; H, 10.35.

(1) RÉFORMATSKY et PLESCONOSOW, *D. ch. G.*, t. 29, p. 2389.



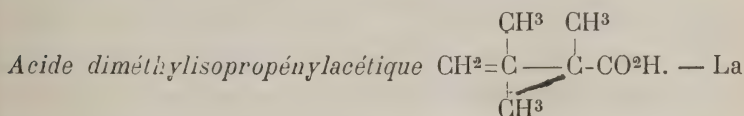
corps s'obtient par action du chlorure d'acétyle sur le diméthyl-oxypivalate d'éthyle.

C'est un liquide visqueux qui bout à 119° sous 23 millimètres.

Analyse : Subst., 2011 ; CO², 4489 ; H²O, 1712 ; C 0/0, 60.88 ; H, 9.52 — calculé pour C¹¹H²⁰O⁴ : C 0/0, 61.11 ; H, 9.26.

Déshydratation du diméthylloxypivalate d'éthyle. — Cette déshydratation se fait exactement comme les précédentes ; nous avons employé les mêmes proportions des différents corps réagissants : 50 grammes d'éther-alcool pour 25 grammes d'anhydride phosphorique mélangé à 50 grammes de benzène.

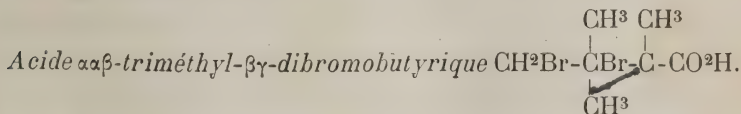
A la distillation nous avons constaté qu'il se forme uniquement du diméthylisopropénylacétate d'éthyle qui bout entre 160 et 161° et le rendement de l'opération atteint environ 90 0/0.



saponification du diméthylisopropénylacétate d'éthyle est une opération laborieuse ; nous l'avons opérée en employant la potasse alcoolique et chauffant 5 à 6 heures au bain-marie ; dans ces conditions elle est à peu près complète.

L'acide diméthylisopropénylacétique bout à 117° sous 28 millimètres ; refroidi, il se solifie facilement pour donner de beaux cristaux fusibles à 35°. Ces cristaux sont très hygroscopiques et ne tardent pas à se liquéfier si on les abandonne à l'air humide.

Analyse : Subst., 2087 ; CO², 5015 ; H²O, 1791 ; C 0/0, 65.54 ; H, 9.60 — calculé pour C⁷H¹²O² : C 0/0, 65.62 ; H, 9.37.



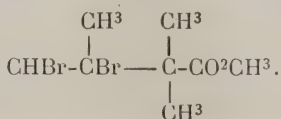
— Cet acide s'obtient par fixation directe du brome sur l'acide non saturé. Une opération faite en nous servant de chloroforme pour diluer l'acide et le brome, nous a montré que l'emploi de ce dissolvant en présence de brome est à rejeter ; l'acide halogéné que nous obtenions contenait en effet une forte proportion de chlore provenant sans doute du déplacement du chlore par le brome dans

le chloroforme. Aussi avons nous fait par la suite toutes les opérations de fixation de brome en présence de sulfure de carbone.

L'acide diméthylisopropénylacétique maintenu à 0° a été saturé de brome en solution sulfocarbonique ; le sulfure de carbone a été enlevé par distillation dans le vide et l'acide triméthyl dibromobutyrique a été recristallisé dans un mélange d'éther et de pétrole 40-60, il fond à 125-126°.

Analyse : Subst., 1760 ; AgBr, 2303 ; Br 0/0, 55.68—calculé pour $C^7H^{12}O^2Br^2$: Br 0/0, 55.55.

ααβ-triméthyl-βγ-dibromobutyrate de méthyle



— On l'obtient en saturant de brome en solution sulfocarbonique le diméthylisopropénylacétate de méthyle maintenu à 0°. L'éther méthylique dibromé est un liquide qui bout à 130° sous 10 millimètres.

Analyse : Subst., 3054 ; AgBr, 3820 ; Br 0/0, 53.23 — calculé pour $C^8H^{14}O^2Br^2$, Br 0/0, 52.98.

Diméthylisopropénylacétate de calcium (+ 2H²O). — Nous l'avons préparé par action du carbonate de calcium sur l'acide non saturé. Il cristallise dans l'eau avec 2 molécules d'eau.

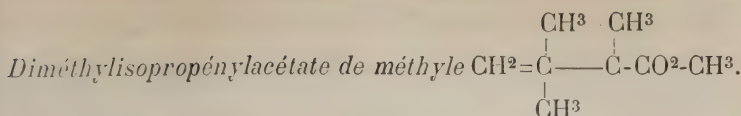
Analyse : Subst., 5484 ; perte à 120°, 0596 ; CaSO⁴, 2269 ; H²O 0/0, 10.87 ; Ca, 12.19 — calculé pour $C^{14}H^{22}O^4Ca, 2H^2O$: H²O 0/0, 10.91 ; Ca, 12.16.

Diméthylisopropénylacétate de baryum (+ 5H²O). — Ce sel a été obtenu par action du carbonate de baryum sur l'acide non saturé. Il cristallise dans l'eau en retenant 5 molécules d'eau de cristallisation.

Analyse : Subst., 6327 ; perte à 120°, 1203 ; BaSO⁴, 3064 ; H²O 0/0, 19.02 ; Ba, 28.50 — calculé pour $C^{14}H^{22}O^4Ba, 5H^2O$: H²O 0/0, 18.70 ; Ba, 28.55.

Diméthylisopropénylacétate de plomb (+ 5H²O). — Obtenu par action du carbonate de plomb sur l'acide non saturé, il est peu sol. dans l'eau, plus soluble dans l'alcool étendu où il cristallise en aiguilles. Il renferme 5 molécules d'eau de cristallisation.

Analyse : Subst., 5386 ; perte à 120°, 0877 ; PbSO⁴, 2952 ; H²O 0/0, 16.28 ; Pb, 37.43 — calculé pour $C^{14}H^{22}O^4Pb, 5H^2O$: H²O 0/0, 16.34, Pb, 37.55.



— Nous l'avons préparé en éthérifiant l'acide diméthylisopropénylacétique par le méthanol et l'acide sulfurique.

Cet éther est un liquide mobile, à odeur agréable qui bout à 148° sous la pression atmosphérique.

Analyse : Subst., 1902 ; CO², 4694 ; H²O, 1692 ; C 0/0, 67,31 ; H, 9,95 — calculé pour C⁸H¹⁴O² : C 0/0, 67,59 ; H, 9,86.

Diméthylisopropénylacétate d'éthyle. — On l'obtient aisément à l'état de pureté par rectification du produit brut de déshydratation du diméthylisopropénylvalate d'éthyle.

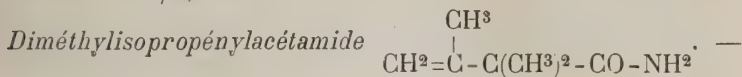
C'est un liquide mobile, à odeur agréable, qui bout à 161° sous la pression ordinaire.

Analyse : Subst., 1896 ; CO², 4792 ; H²O, 1762 ; C 0/0 68,9 ; H, 10,39 — calculé pour C⁹H¹⁶O² : C 0/0, 69,23 ; H, 10,26.

Chlorure de diméthylisopropénylacétyle. — Ce chlorure d'acide s'obtient par action du trichlorure de phosphore sur l'acide diméthylisopropénylacétique.

C'est un liquide mobile, doué d'une odeur piquante, désagréable, qui bout à 60° sous 30 millimètres.

Analyse : Subst., 3632 ; AgCl, 3573 ; Cl 0/0, 24,32 — calculé pour C⁷H¹¹OCl : Cl 0/0, 24,23.



L'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de diméthylisopropénylacétyle en solution étherée donne la diméthylisopropénylacétanilide.

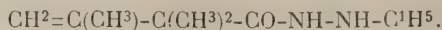
C'est un corps blanc, peu soluble dans l'éther où nous l'avons fait recristalliser en belles lamelles nacrées fusibles à 107-108°.

Analyse : Subst., 2436 ; N, 23^{cc},0 (7° 742 mm.) ; N 0/0, 11,24 — calculé pour C⁷H¹³ON : N 0/0, 11,02.



— On l'a préparé par action du chlorure d'acide sur l'aniline en solution étherée. Cette anilide est très soluble dans l'alcool, le benzène et l'éther ; on l'a fait recristalliser dans un mélange d'éther et de pétrole 20 40 en belles aiguilles fusibles à 61°.

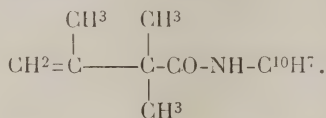
Analyse : Subst., 3297 ; N, 20^{cc},2 (7° 735^{mm},3) ; N 0/0, 7,19 — calculé pour C¹³H¹⁷ON : N 0/0, 6,90.

Diméthylisopropénylacétylphénylhydrazide

— Cette phénylhydrazide a été obtenue par action du chlorure d'acide sur la phénylhydrazine en solution étherée.

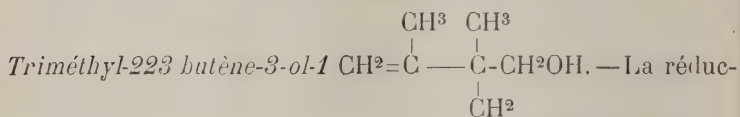
C'est un corps blanc, insoluble dans l'éther, que nous avons fait recristalliser dans l'alcool bouillant; il fond à 144°.

Analyse : Subst., 1768; N, 18^{cc}, 9 (8° 748^{mm}, 5); N 0/0, 12.80 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{ON}^2$: N 0/0, 12.85.

Diméthylisopropénylacét β naphtylamide

— Nous l'avons préparée par action du chlorure d'acide sur la β naphtylamine en solution étherée. Cette naphtylamide est insoluble dans l'éther; elle a été recristallisée dans l'alcool bouillant où elle donne de petites aiguilles fusibles à 94°.

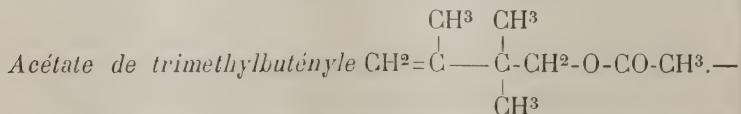
Analyse : Subst., 3480; N, 16^{cc}, 4 (8° 734 mm.); N 0/0, 5.54 — calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{ON}$: N 0/0, 5.51.

Réduction de l'acide diméthylisopropénylacétique.

tion du diméthylisopropénylacétate d'éthyle par le sodium donne facilement le triméthylbuténol.

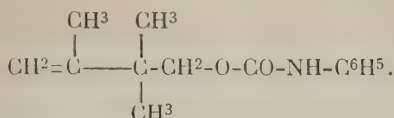
Cet alcool primaire est un liquide mobile, peu odorant, qui bout à 152° sous la pression atmosphérique.

Analyse : Subst., 1878; CO_2 , 5076; H_2O , 2082; C 0/0, 73.71; H, 12.40 — calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}$: C 0/0, 12.28.



On l'obtient en étherifiant l'alcool primaire par l'anhydride acétique. C'est un liquide à odeur agréable qui bout à 170-171° sous la pression atmosphérique.

Analyse : Subst., 2292; CO_2 , 5802; H_2O , 2144; C 0/0, 63.04; H, 10.32 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^2$: C 0/0, 63.23; H, 10.26.

Triméthylbuténol phényluréthane

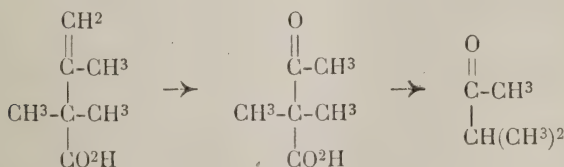
— Nous l'avons obtenue par action de l'isocyanate de phényle sur l'alcool primaire. Recristallisée dans le pétrole 40-60, elle donne de superbes aiguilles brillantes fusibles à 73°.

Analyse: Subst., 3602; N, 18^{cc},7 (10° 734^{mm}); N 0/0, 6.05 — calculé pour C¹⁴H¹⁹O²N: N 0/0, 6.01.

Constitution de l'acide diméthylisopropénylacétique.

Nous avons établi la constitution de l'acide diméthylisopropénylacétique par oxydation au moyen du permanganate de potasse en solution à 5 0/0, à la température de 40 à 50°. L'acide étant dissous dans un peu de bicarbonate de potasse, le permanganate est ajouté jusqu'à persistance de la teinte violette, ce qui a exigé une quantité d'oxydant correspondant à environ 3 atomes d'oxygène; on fait alors subir à la masse un entraînement par la vapeur d'eau. L'eau condensée a une odeur fortement cétonique; additionnée de carbonate de potasse, elle laisse se séparer une couche d'un liquide mobile qui, extrait à l'éther, bout à 94-95° sous la pression ordinaire et est constitué par de la méthylisopropylcétone.

Cette cétone provient évidemment de la décomposition de l'acide diméthylacétylacétique formé intermédiairement par le mécanisme suivant:



Analyse: Subst., 2107; CO², 5384; H²O, 2207; C 0/0, 69.69; H, 11.27 — calculé pour C⁵H¹⁰O: C 0/0, 69.77; H, 11.63.

Nous avons caractérisé plus avant cette cétone en faisant sa semi carbazone qui, recristallisée dans l'éther, fond à 114°.

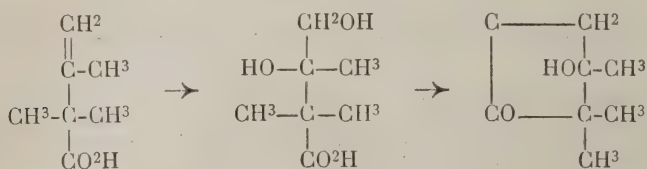
Analyse: Subst., 0.821; N, 20^{cc},9 (10° 733^{mm},9); N 0/0, 29.65 — calculé pour C⁶H¹³ON²: N 0/0, 29.37.

Le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau a été essoré pour en séparer le bioxyde de manganèse, puis concentré à très petit

volume ; on l'a alors acidifié et épuisé largement à l'éther. La solution étherée a été privée de son éther et chauffé une demi-heure à 100°, puis reprise au bicarbonate de potasse de façon à séparer les produits restés acides des produits lactonisés.

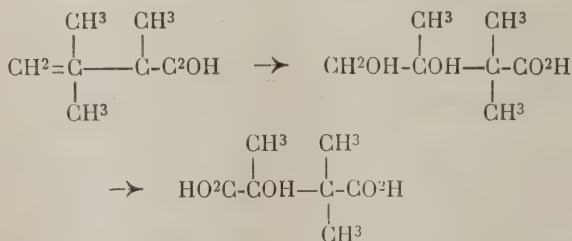
La solution étherée des produits lactoniques a abandonné par distillation de l'éther un corps visqueux qui n'a pas tardé à cristalliser ; ce corps est insoluble dans le pétrole, soluble dans l'alcool et recristallisé dans l'éther absolu, il fond à 103°.

Il est constitué par de l'oxylactone et provient de la fixation d'un oxhydryle sur chacun des carbones doublement liés.



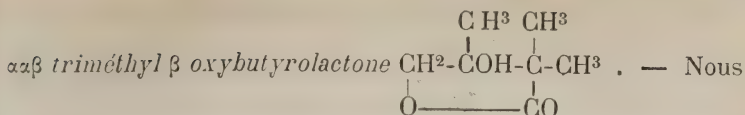
La solution dans le bicarbonate de potasse des produits acides, nous a donné, après acidification et épuisement à l'éther une petite quantité d'un acide très visqueux qui a cristallisé lentement.

Ces cristaux, écrasés sur plaque poreuse, ont été purifiés par cristallisation dans un mélange d'éther et de pétrole 20-40 ; ils fondent vers 200-210° en se décomposant et sont constitués par de l'acide triméthylmalique qui provient de l'oxydation complète de l'acide non saturé sans coupure de la molécule.



Analyse : Subst., 2104 ; CO². 3673 ; H²O, 1296 ; C 0/0, 47.61, H, 6.89 — calculé pour C⁷H¹²O⁵ : C 0/0, 47.73 ; H, 6.82.

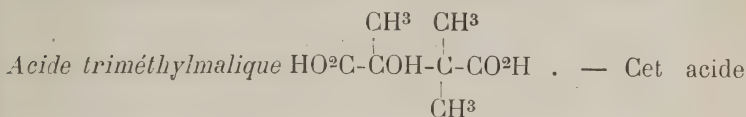
En résumé l'oxydation de l'acide diméthylisopropénylacétique donne de la méthylisopropylcétone, triméthylxybutyrolactone et de l'acide tryméthylmalique ; la formation de ces produits démontre la formule de constitution proposée.



avons vu que cette lactone se forme par oxydation ménagée de l'acide diméthylisopropénylacétique.

C'est un corps blanc, très soluble dans l'alcool, qui, recristallisé dans l'éther absolu, fond à 103°.

Analyse : Subst., 2466 ; CO², 5269 ; H²O, 1903 ; C 0/0, 58.27 ; H, 8.59 — calculé pour C⁷H¹²O³ : C 0/0, 58.33 ; H, 8.33.



avait été préparé par MM. Auwers et Campenhausen (1), qui lui assignaient comme point de fusion 159-160°, et également par M. Komppa (2) qui indiquait 155-160°. La très grande différence entre la température de fusion indiquée par ces auteurs et celle, 200°, que nous observions, nous a amenée à préparer synthétiquement l'acide triméthylmalique. Dans cette synthèse nous avons suivi exactement les indications données par M. Komppa et nous avons obtenu un acide qui, recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole 20-40 fond à 200-210° en se décomposant. Cet acide est identique à l'acide bibasique que nous avons obtenu dans l'oxydation de l'acide diméthylisopropénylacétique.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 46. — Sur la nitration des dérivés mono- et dibenzoylés du p.-aminophénol ;
par MM. Frédéric REVERDIN et Ernest DELÉTRA.

D'après le brevet français n° 339142 du 2 novembre 1903 de Léopold Cassella et C°, on obtient en soumettant le p.-acétylamino-phénol à une nitration énergique au moyen des acides sulfurique et nitrique, un *dérivé dinitré* qui est indiqué dans ce brevet comme correspondant au *dérivé acétylé de l'acide isopicramique*. L'un de nous et Dresel (3) avons constaté récemment que la formule indiquée dans le brevet est bien exacte.

(1) AUWERS et CAMPENHAUSEN, *D. ch. G.*, t. 29, p. 1544.

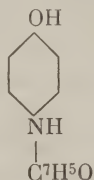
(2) KOMPPA, *D. ch. G.*, t. 29, p. 1620.

(3) *Bull. Soc. chim.*, (3), 1905, t. 33, p. 561.

Il nous a paru intéressant de voir comment se comportait dans les mêmes conditions le *p.-benzoylaminophénol*; nous avons en effet remarqué que lorsqu'on fait réagir sur celui-ci à la température ordinaire l'acide nitrique seul de $D=1.50$ il y a décomposition complète (1).

Le *p.-benzoylaminophénol* qui nous a servi comme produit de départ a déjà été décrit par A. W. Smith (2); nous l'avons préparé par la méthode indiquée dans notre précédent mémoire, c'est-à-dire en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la solution alcoolique du *p.-aminophénol* et laissant cristalliser.

Nitration du p.-benzoylaminophénol



— 20 gr. du produit réduit en poudre ont été dissous à 20° dans 40 cc. d'acide sulfurique concentré, (une partie du produit reste toutefois en suspension fine lorsqu'on opère avec ces proportions); on a refroidi à 7° environ, puis on a introduit dans cette solution un mélange de 15 cc. HNO_3 de $D=1.4$ et 17 cc. H_2SO_4 concentré, en maintenant la température entre 7 et 12°; dans un autre essai nous avons constaté que l'on pouvait chauffer ensuite jusqu'à 40° sans inconvénient. On a coulé le produit de la réaction dans de l'eau glacée, filtré et lavé rapidement, puis séché à l'air et au B.-M. Le dérivé nitré ainsi obtenu peut être purifié en le transformant en *sel de soude*, qui cristallise en fines aiguilles rouges ou en paillettes rouges à reflet vert, puis en décomposant le sel par l'acide chlorhydrique.

Le produit purifié pour l'analyse a été obtenu en le faisant cristalliser dans l'acide acétique, puis dans l'acétone; il est en feuillets jaune-doré, F. 263° et constitue un *dinitro-p.-benzoylaminophénol*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH.NHC}_6\text{H}_5\text{O}$. — 0^{gr},1694 de subst. ont donné 21^{cc},2 N (16°, 731 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3$: N, 13.86 — trouvé: N, 14.03.

Ce composé est soluble dans l'acétone et l'acide acétique, peu soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme et l'eau, très diffi-

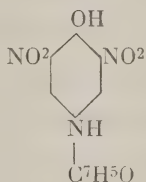
(1) *Arch. des Sc. phys. et nat.*, 1904, t. 18, p. 433.

(2) *D. ch. G.*, 1891, t. 24, p. 4042.

cilement soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne. Il n'est saponifié ni par ébullition avec l'acide sulfurique étendu, ni par ébullition pendant une heure avec l'acide chlorhydrique à 21° B. ; en revanche il est facilement saponifié lorsqu'on le chauffe pendant deux heures environ au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré. Le produit de la saponification coulé dans l'eau a été soumis à la distillation à la vapeur d'eau pour éliminer l'acide benzoïque, puis le résidu de la distillation après avoir été filtré a été traité au carbonate de baryte pour éliminer l'acide sulfurique et transformer le dinitroaminophénol en *sel de baryum* soluble. En concentrant la liqueur filtrée et la neutralisant par l'acide chlorhydrique, on a obtenu des cristaux brun-dorés présentant toutes les propriétés et réactions de l'*acide isopicramique*. Ces cristaux fondent à 170°, ils sont solubles dans l'eau avec la coloration rouge caractéristique de cet acide ; ils donnent par condensation avec le chlorodinitrobenzène le composé de F. 236° que l'un de nous et Dresel avons décrit dans le mémoire cité plus haut.

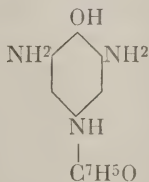
Son *dérivé acétylé* est en aiguilles brun jaune ou en prismes bruns, F. 180°. Il est facilement soluble même à froid, dans l'acide acétique et l'acétone, soluble dans l'alcool et l'eau, peu soluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme, insoluble dans la ligroïne.

Le *dinitro-p.-benzoylaminophénol* que nous avons obtenu correspond donc à la formule



Les essais de réduction partielle et de réduction totale de ce dérivé, ne nous ont conduits à aucun résultat intéressant.

Pour ce qui concerne la réduction totale, nous espérions obtenir le dérivé

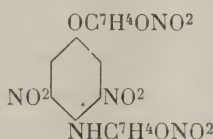


en employant dans ce but l'étain et l'acide chlorhydrique, puisque

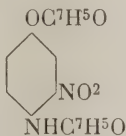
nous avons constaté que l'on peut faire bouillir le dérivé nitré correspondant pendant une heure avec l'acide chlorhydrique sans le saponifier. Mais dans ce cas il y a eu réduction et saponification simultanées, et nous avons obtenu de l'acide benzoïque et du triaminophénol.

Comme nous le disions dans un travail antérieur, nous avons constaté que lorsqu'on essaye de nitrer sans refroidir le monobenzoyl-p.-aminophénol avec HNO^3 de $D=1.50$ seul, il y a déjà à $30-35^\circ$ une décomposition. Nous avons observé depuis qu'en opérant avec de l'acide nitrique de même densité, mais à une température maintenue de -10 à 0° , il n'y a pas de décomposition et la nitration donne naissance au dérivé dinitré dont il vient d'être question. Et employant enfin de l'acide nitrique de $D=1.34$, on peut nitrer le benzoylaminophénol entre 20 à 26° et obtenir le même produit.

Nitration du dibenzoyl-p.-aminophénol. — D'après les recherches antérieures faites par l'un de nous et Dresel, lorsqu'on nitre le dibenzoyl-p.-aminophénol au moyen de HNO^3 de $D=1.52$ en chauffant jusqu'à 60° , il se forme principalement un dinitrodibenzoyl-p.-aminodinitrophénol, F, 229° , correspondant à la formule



et en opérant à froid avec HNO^3 de $D=1.48$ un dibenzoyl-p.-aminonitrophénol F. 147° de la formule

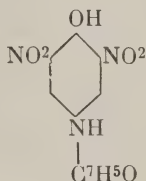


On voit donc que par nitration énergique il entre un groupe « nitro » dans chacun des noyaux benzoyliques et que les groupes « nitro » du noyau benzénique sont orientés dans une autre position que lors de la nitration du monobenzoyl-p.-aminophénol ; dans la nitration à froid au moyen d'un acide nitrique plus faible, le seul groupe « nitro » qui entre dans le molécule, est aussi orienté en « ortho » relativement au groupe « amido ».

Nous nous sommes demandé d'où pouvait provenir cette diffé-

rence dans l'orientation des groupes « nitro » et nous avons repris l'étude de la nitration du dibenzoyl-p.-aminophénol en faisant varier les conditions.

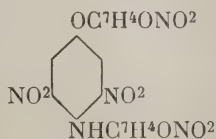
Dans un premier essai le dibenzoyl-p.-aminophénol ayant été dissous dans l'acide sulfurique concentré entre 10 et 15°, on a introduit dans cette solution un mélange d'acide nitrique de $D=1.4$ et d'acide sulfurique concentré dans les proportions indiquées ci-dessus pour la nitration du monobenzoyl-p.-aminophénol. La température a été maintenue pendant l'introduction entre 7 à 14°, puis le produit a été chauffé à 60°. Dans ces conditions quoiqu'il y ait eu un commencement de décomposition, on a obtenu comme produit principal le monobenzoyl-p.-aminodinitrophénol, F. 263°, déjà connu, dans lequel les groupes nitro sont en 2 et 6 soit



Si l'on ne chauffe pas le produit de la réaction après l'introduction du mélange sulfurique et nitrique, on obtient le même résultat.

Il y a donc eu saponification du groupe benzoylique à l'hydroxyle et nous avons du reste retrouvé l'acide benzoïque dans le produit de la réaction. Ceci nous a amené à constater que le dibenzoyl-p.-aminophénol est déjà saponifié à l'hydroxyle, à froid et très rapidement, par l'acide sulfurique concentré, en sorte que la nitration du dibenzoylaminophénol, dans les conditions indiquées, correspond en réalité à la nitration du monobenzoylaminophénol.

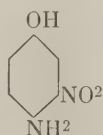
Dans le but de contrôler en quelque sorte cette observation, nous avons examiné la nitration du dibenzoyl-p.-aminophénol en présence d'acide sulfurique et d'anhydride acétique ou d'acide acétique cristallisable; nous supposons que dans ces conditions la saponification serait entravée ou que si le benzoyle était éliminé il serait remplacé par l'acétyle et que l'on devait obtenir le dinitrodibenzoyl-p.-aminodinitrophénol, F. 229° de la formule



ou un dérivé acétylbenzoylé correspondant.

L'expérience a confirmé la première partie de cette manière de voir, tout en donnant des résultats différents selon que l'on emploie l'anhydride acétique ou l'acide acétique cristallisable.

En mettant le dibenzoyl-*p.*-aminophénol en suspension dans l'anhydride acétique, ajoutant à cette émulsion de l'acide sulfurique, puis introduisant dans la solution entre 6 et 11°, le mélange des acides sulfurique et nitrique, nous avons obtenu le *dinitrodibenzoyl-p.*-aminodinitrophénol F. 229°, tandis qu'avec l'acide acétique cristallisable et même en chauffant jusqu'à 60°, il s'est formé comme produit principal, le *dibenzoyl-m.-nitroaminophénol*, F. 147°, lequel cristallise en aiguilles jaunes et feutrées; ce dérivé dont nous avons déjà parlé dans nos recherches précédentes est facilement soluble dans tous les dissolvants sauf dans l'éther et la ligroïne dans lesquels il est peu soluble; il donne par saponification le *m.-nitro-p.-aminophénol*, F. 154°



Il résulte donc de ces observations que c'est évidemment la présence du groupe benzoyle à l'hydroxyle qui oriente les groupes « nitro » dans les positions 3 et 5, plutôt que toute autre cause, comme en particulier la température ou la présence de l'acide sulfurique.

Nous nous réservons de continuer dans cet ordre d'idées, nos recherches sur la nitration en commençant par étudier celle d'autres dérivés de l'aminophénol.

N° 47. — Sur l'éther méthylique de l'acide amino-*p.*-diméthylaminobenzoïque; par MM. Frédéric REVERDIN et Ernest DELÉTRA.

Nous nous étions proposé de préparer un dérivé aminé de l'acide *p.*-diméthylaminobenzoïque afin d'examiner les colorants azoïques que l'on pourrait en obtenir, mais comme la nitration de l'acide lui-même ne paraissait pas pouvoir conduire au but que nous nous étions fixé, nous nous sommes adressés de préférence à l'éther méthylique de cet acide.

Cet éther $\text{C}^6\text{H}^4\text{N}(\text{CH}^3)_2\text{COOCH}^3$ qui a déjà été décrit (1) s'ob-

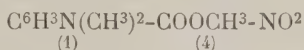
(1)

(4)

tient très facilement et avec un bon rendement en suivant les indications de Bischoff, c'est-à-dire en chauffant au bain-marie pendant quelques heures, l'acide p.-diméthylaminobenzoïque avec un peu plus de la quantité théorique d'alcool méthylique et d'acide sulfurique concentré.

Cet éther est très facile à nitrer. A cet effet, nous avons introduit peu à peu 36 gr. de l'éther, en attendant chaque fois que la dissolution soit complète, dans 44 cc. d'acide nitrique de $D=1.34$; la température maintenue au début entre 8 et 12° peut atteindre sans inconvénient 16 à 18° vers la fin de l'opération; la substance se dissout complètement, on coule le produit de la réaction dans de l'eau glacée, on filtre, on lave et on sèche. On obtient 43 gr. d'un produit brut, fusible à $67-68^\circ$, qui, après deux cristallisations dans l'acide acétique étendu, puis dans l'alcool étendu, se présente sous la forme de feuillets jaunes. F. $71^\circ, 5$.

Ce composé qui est un *dérivé mononitré*



(1)

(4)

est très facilement soluble dans l'acide acétique, l'alcool, l'acétone, le chloroforme, le benzène, assez soluble dans la ligroïne et peu soluble dans l'eau.

0^{gr},1552 de subst. ont donné : $17^{\text{cc}}, 5$, N (17° sous 721 mm.); soit en centièmes, calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^4\text{N}^2$: N, 12.50 — trouvé N, 12.40.

Ce dérivé nitré donne par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique et après élimination de l'étain, le *chlorhydrate du dérivé aminé* correspondant, qui est en jolies paillettes blanches, fusibles à 228° ; le *sel double d'étain* cristallise aussi très bien dans l'eau chaude. La *base* elle-même est très soluble, mais elle ne peut être extraite de ses solutions par l'éther et elle ne distille pas avec la vapeur d'eau; nous l'avons obtenue en dissolvant le chlorhydrate dans l'eau bouillante et évaporant à sec la solution exactement neutralisée par le carbonate de soude puis reprenant le résidu par l'alcool absolu. Elle se présente alors sous la forme d'une poudre blanc grisâtre, facilement soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone et qui s'altère à l'air.

Son *dérivé acétylé* obtenu en faisant bouillir pendant 1 heure le

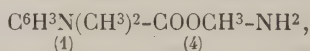
(1) BISCHOFF *D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 343.

chlorhydrate avec de l'acétate de soude et de l'anhydride acétique, puis faisant cristalliser dans l'eau, fond à 232°. — 0^{gr},1920 de subst. ont donné : 22^{cc},6, N, (24° sous 724 mm.) — soit en centièmes, calculé pour C¹²H¹⁶O³N² : N, 11.87 — trouvé : N, 12.55.

Il est soluble dans l'eau, très soluble dans l'acide acétique, l'alcool, soluble dans l'acétone et le chloroforme, peu soluble dans le benzène, insoluble dans la ligroïne et l'éther. Il est facilement saponifié par les acides.

Son *picrate* est en cristaux jaunes qui déflagrent violemment lorsqu'on les chauffe.

L'éther méthylique de l'acide amino-p.-diméthylaminobenzoïque



se condense facilement avec le chlorodinitrobenzène pour donner un produit qui cristallise dans l'acétone en aiguilles rouge brun ou en prismes rouges, fusibles à 253-254° en se décomposant.

Ce produit de condensation est difficilement soluble dans les dissolvants organiques et dans l'eau, il est très peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne.

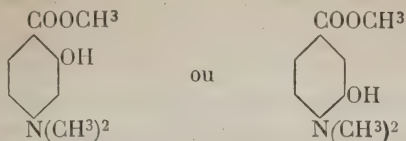
L'éther qui a fait le sujet de ces recherches se diazote très facilement par la méthode ordinaire, mais les colorants azoïques obtenus avec divers copulants sont peu solides au lavage et au savonnage, ils virent facilement de nuance et ne présentent pas d'intérêt pratique.

En décomposant le dérivé diazoïque par la méthode indiquée dans la demande de brevet S 19075 du 29.1.1904 de la Société chimique des usines du Rhône, nous avons obtenu le *dérivé hydroxylé* correspondant.

A cet effet nous avons dissous 8 gr. de chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide amino-p.-diméthylaminobenzoïque dans 300 cc. d'eau additionnés de 10 cc. d'acide chlorhydrique. Cette solution après avoir été diazotée a été introduite dans une solution aqueuse, concentrée et bouillante de 7 gr. de sulfate de cuivre. La réaction étant terminée, on a extrait la liqueur après refroidissement avec de l'éther, mais on peut aussi d'une manière plus économique neutraliser par la lessive de soude jusqu'à réaction légèrement alcaline, filtrer à chaud, puis précipiter le dérivé hydroxylé dans la liqueur en l'acidulant légèrement par l'acide acétique.

L'éther méthylique de l'acide oxydiméthyl-p.-aminobenzoïque

ainsi obtenu correspond à l'une des formules



il est après purification par cristallisation dans l'acide acétique, le benzène et l'alcool, en paillettes ou en cristaux prismatiques allongés, F. 176°,5.

Il est soluble dans les alcalis ou dans les acides minéraux ; il est facilement soluble dans les dissolvants organiques sauf dans la ligroïne dans laquelle il est difficilement soluble. — 0^{gr},202 de subst. ont donné 12^{cc},4 N, (13° sous 736 mm.) — soit en centièmes, calculé pour C¹⁰H¹³O³N : N, 7.18 — trouvé : N, 7.02.

Son sel de baryum bien cristallisé en paillettes brillantes et rosées a aussi été analysé. — 0^{gr},6212 de subst. ont donné 0^{gr},2702 SO⁴Ba, soit en centièmes, calculé pour C²⁰H²⁴O⁶N²Ba : 26.09 — trouvé : Ba, 25.60.

**N° 48. — Copulation benzidine-aniline diphenyl-
bidiazoaminobenzène et diphenyldiazoaminobenzène ;
par M. Léo VIGNON.**

La benzidine peut se copuler avec l'aniline par deux méthodes : réaction de la tétrazobenzidine sur l'aniline, ou réaction du diazobenzène sur la benzidine.

Il était intéressant de rechercher quelle serait l'orientation du groupement diazoïque dans ces deux réactions ; serait-elle unique, ou différente suivant le cas ?

Tétrazodiphényle aniline. — Le chlorhydrate de benzidine dissous dans l'eau glacée est diazoté par l'action de l'acide chlorhydrique et du nitrite de sodium ; la copulation est faite ensuite à la température de — 5°, en versant la solution du chlorhydrate de tétrazobenzidine, dans une dissolution alcoolique d'aniline en présence de carbonate de sodium.

Il se forme immédiatement un beau précipité jaune qui devient peu à peu rouge brique sans que la température s'élève. Après 15 minutes on achève la précipitation par un mélange d'eau et de glace.

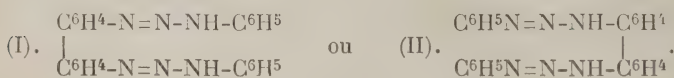
Les rendements sont presque théoriques. En purifiant le corps obtenu, par cristallisation dans la benzine, on obtient finalement

une substance jaune rouge en petits cristaux fusibles à 180°, dégageant beaucoup d'azote, par l'acide sulfurique à 50 0/0.

Diazobenzène benzidine. — Une solution froide de chlorure de diazobenzène, réagit sur la benzidine en solution alcoolique refroidie, en présence d'acétate de sodium ; mais on observe un dégagement gazeux, dû à l'instabilité du chlorure de diazobenzène en présence de l'alcool. Le résultat est amélioré et devient presque théorique en effectuant la copulation sur la benzidine très divisée en suspension dans l'eau froide. Le mélange, dont la température doit être maintenue constamment au-dessus de 0°, doit être agité à la machine pendant 1 h. 1/2 environ.

Le produit obtenu, séché, purifié par la benzine, est cristallisé, jaune rouge et fond à 180°, comme le précédent, dont il possède toutes les propriétés.

Constitution. — Les deux corps obtenus doivent répondre à l'une des deux formules :



L'analyse m'a donné en effet :

	Trouvé.	Théorie.
Carbone	73.64-73.7	73.47
Hydrogène	5.5 - 5.2	5.1
Azote total	20.80-21.21	21.40
Azote diazoïque	14.28	14.28

Pour choisir entre les deux formules possibles, j'ai étudié les produits de décomposition des corps obtenus, par les acides.

La formule 1 doit donner de l'aniline et du γ -dioxydiphényle, la formule 2 de la benzidine et du phénol.

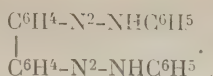
Afin de faciliter la détermination, j'ai chauffé pendant 1/4 d'heure à l'ébullition avec 75 cc. eau et 25 cc. SO^4H^2 au réfrigérant ascendant, les mélanges suivants :

- A. 2 gr. produit de copulation aniline + tétrazobenzidine ;
- B. 1 gr. aniline + 1 gr. γ -dioxydiphényle ;
- C. 2 gr. produit de copulation benzidine + diazobenzène ;
- D. 1 gr. benzidine + 1 gr. phénol.

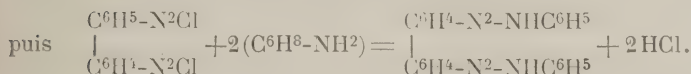
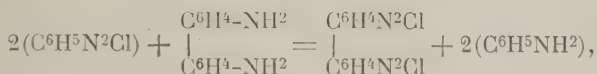
Les liqueurs ont été neutralisées ensuite par la soude en léger excès, ce qui met les phénols en solution et précipite les bases.

J'ai obtenu pour les deux substances A et C, de l'aniline et du γ -dioxydiphényle.

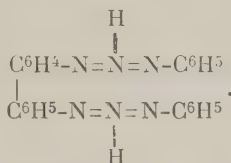
Il faut donc admettre que, dans les deux réactions, il s'est formé le corps



Dans le cas de l'action du diazobenzène sur la benzdine on aurait donc :

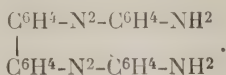


Le diazoaminé formé peut être représenté aussi par la formule symétrique qui a été proposée



Je ferai remarquer toutefois que cette formule symétrique est peu probable dans le cas considéré, le diazoaminé obtenu donne en effet des produits de décomposition très nets, dont la nature s'explique mieux avec la formule dissymétrique.

Formation de l'azoïque (diphényldisazoaminobenzène). — En chauffant 5 gr. de diazo pendant 48 heures à 50-60° avec 50 gr. d'aniline et 2^{gr},5 de chlorhydrate d'aniline, et en abandonnant ensuite le mélange à la température ordinaire pendant 5 jours, on obtient l'aminoazoïque correspondant



La transposition est régulière, mais beaucoup plus lente que celle qui donne naissance à l'aminoazobenzène. Après purification dans l'alcool on obtient un corps azoïque rouge jaune, fusible à 158-159°.

En résumé, la formation du diphénylbisdiazoaminobenzène, fournit un exemple intéressant de l'orientation du groupement diazoïque dans les deux réactions étudiées.

N° 49. — Sur quelques dérivés nouveaux de la caféine et les réactions de son noyau glyoxalique; par M. BRISSEMORET.

Au cours de recherches que je poursuis sur les combinaisons de la caféine avec les tanoïdes, j'ai été amené à constater l'existence de nouveaux dérivés obtenus en faisant réagir cette substance sur plusieurs acides-phénols, sur ceux provenant de la destruction de la molécule des tanoïdes, l'acide protocatéchique, l'acide gallique et par extension sur le plus simple de la série, l'acide salicylique.

Le meilleur mode de préparation de ces corps consiste à les faire réagir, à chaud, en solution aqueuse.

Combinaison salicylique. — On porte 1 litre d'eau à l'ébullition; on ajoute un mélange préalablement effectué de 10^{gr},50 de caféine et de 7 gr. d'ac. salicylique pur; la dissolution s'effectue immédiatement, le refroidissement brusquement opéré de cette solution permet d'obtenir la combinaison cristallisée qui, après lavages à l'eau distillée, est séchée sur l'acide sulfurique.

Elle répond à la formule :

$$\text{C}^3\text{H}^{10}\text{N}^4\text{O}^2, \text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3,$$

	Trouvé.	Calculé.
N 0/0.....	17.34	16.83

Elle se présente sous forme d'aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et les solutions aqueuses d'acétate de soude.

Ses solutions aqueuses possèdent une réaction acide au tournesol : additionnées de la quantité théorique d'alcali elles donnent par évaporation, le sel double soluble de M. Tanret (1)



Cette propriété peut être utilisée pour le dosage de la caféine que contient la salicylcaféine; on sait, en effet, que le salicylate de soude et de caféine agité avec du chloroforme lui cède toute sa caféine.

On délaie 1 gr. de salicylcaféine dans 50 cc. d'eau distillée; on alcalinise légèrement à l'aide de carbonate de soude; la solution ainsi obtenue est épuisée ensuite avec du chloroforme; le chloro-

(1) TANRET, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1882, 5^e série, t. 5.

forme est évaporé dans un verre de Bohême et le résidu est pesé après séchage à $+ 110^{\circ}$.

	Trouvé.	Calculé.
Caféine 0/0	58.40	58.43

On trouve mentionné chez quelques auteurs un salicylate de caféine, décrit comme très instable et se décomposant au contact de l'eau (1).

Le produit commercial, en effet, n'est qu'un mélange obtenu par simple trituration d'une molécule d'acide et d'une molécule de caféine; il n'est donc pas surprenant que des lavages à l'eau puissent en éliminer la caféine.

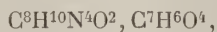
Préparée par le procédé que je viens d'indiquer la salicylcaféine constitue une entité chimique.

1) En faisant réagir, en présence d'une quantité suffisante d'eau, des poids quelconques des deux composants, c'est toujours la combinaison molécule à molécule qui cristallise par refroidissement.

2) Cette combinaison n'est pas dissociée par l'eau: a) puisqu'elle ne peut se former qu'au contact de ce liquide; b) parce que les lavages à l'eau distillée n'éliminent pas des proportions variables, mais des poids des deux composants qui sont entre eux comme leurs poids moléculaires.

Combinaison protocatéchique. — On la prépare en faisant réagir 10^{gr},50 de caféine et 7^{gr},60 d'acide protocatéchique en présence d'eau bouillante (1 litre); par refroidissement, la combinaison peu soluble se dépose; on la recueille sur un filtre; on la lave à l'eau distillée; on la sèche dans le vide.

Elle répond à la formule :



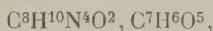
	Trouvé.	Calculé.
Caféine 0/0	55.66	55.74

Elle se présente sous forme d'aiguilles blanches, assez peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante; ses solutions sont acides au tournesol.

En présence des alcalis, elle se conduit comme la combinaison précédente; cette propriété permet de doser la caféine qu'elle renferme.

(1) GILKINET, *Traité de chimie pharmaceutique*, 2^e édition, p. 1107.

Combinaison gallique. — On délaie 10^{gr},50 de caféine dans 1 litre d'eau distillée; on porte à l'ébullition; on ajoute 9 gr. d'acide gallique pur; par refroidissement de la solution obtenue, on recueille le dérivé qui, lavé à l'eau distillée froide, puis séché à + 110° répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
N 0/0.....	15.19	15.38

Cette combinaison cristallise en aiguilles microscopiques grises, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude.

Ses solutés aqueux sont acides au tournesol; agités avec du chloroforme ils se conduisent comme les infusés de thé; ils lui cèdent leur caféine. Additionnée d'un alcali, cette combinaison se conduit comme les combinaisons précédentes.

Ces deux propriétés peuvent être utilisées pour l'analyse du produit :

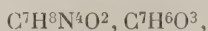
	Trouvé.	Calculé.
Caféine 0/0.....	53.00	53.29

Ces trois dérivés se différencient des sels de caféine par leur stabilité à l'air et parce qu'ils ne sont pas dissociés par l'eau.

Des bases de la série à laquelle appartient la caféine donnent avec les mêmes acides phénols des combinaisons analogues en utilisant le même mode de préparation.

La 3.7-diméthylxanthine donne :

1° Avec l'acide salicylique la combinaison :



	Trouvé.	Calculé.
N 0/0.....	17.70	17.61

Cette combinaison constitue des cristaux blancs, très peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'eau chaude; ses solutions sont acides au tournesol; neutralisées elles ne fournissent pas de combinaison soluble analogue au salicylate de soude et de caféine mais se décomposent



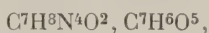
équation déduite de l'expérience suivante :

1^{er},50 de la combinaison est délayé dans 180 gr. d'eau distillée; le mélange porté à + 80° est additionné de 0^{er},60 de bicarbonate de soude; l'apport du sel alcalin détermine, après le dégagement de CO², la formation d'un précipité; après refroidissement, on recueille ce précipité sur un filtre et on le lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fournissent plus la réaction de l'acide salicylique; le précipité séché se volatilise vers + 289°.

Les eaux de lavage renferment tout l'acide salicylique de la combinaison primitive; en effet, on acidule la solution par l'acide chlorhydrique et on l'épuise à l'aide d'éther; les liqueurs étherées sont évaporées dans un verre de Bohême, le résidu est pesé après séchage :

	Trouvé.	Calculé.
C ⁷ H ⁶ O ³ 0/0.....	42.80	43.39

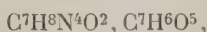
2° Avec l'acide gallique la combinaison :



	Trouvé.	Calculé.
N 0/0.....	16.14	16.00

ce dérivé gallique cristallise en aiguilles grises, légèrement hygroscopiques, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude; ses solutions acides neutralisées se décomposent comme les solutions de la combinaison précédente.

Avec la 1.3-diméthylxanthine j'ai préparé le dérivé gallique :



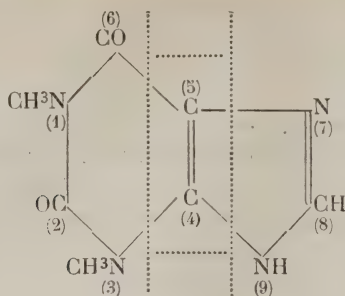
	Trouvé.	Calculé.
N 0/0.....	16.12	16.00

cristaux gris dont les propriétés sont analogues à celles des combinaisons précédentes.

Dans les conditions où je me suis placé pour obtenir ces dérivés l'acide benzoïque, l'acide à fonction simple correspondant aux trois acides-phénols précédents ne se combine pas aux méthylxanthines, on peut donc admettre que pour la formation de ces différentes combinaisons intervient l'oxhydrile phénolique de ces acides phénols.

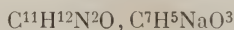
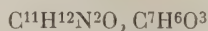
Mais les trois bases précédentes en tant que dérivés xanthiques peuvent être considérées comme formées par l'annexion d'un

noyau de pyrimidone à un noyau de glyoxaline ou de métadiazol.



Diméthylxanthine 1.3.

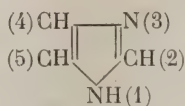
Or, nous savons que parmi les dérivés de l'orthodiazol ou pyrazol, l'antipyrine par exemple, donne avec l'acide salicylique et même le salicylate de soude (1) des combinaisons molécule à molécule



comparables à celles que donne la caféine avec les mêmes corps ; cette analogie d'aptitude réactionnelle m'a conduit à penser tout d'abord, que le noyau de métadiazol des méthylxanthines pouvait intervenir également dans cette réaction.

J'ai pu, en effet, réaliser des combinaisons de bases glyoxaliques et d'acides phénols, mais en raison de la grande solubilité de ces derniers dans l'eau, il est préférable au point de vue de la purification du produit d'opérer en solution étherée, les combinaisons de glyoxalines et d'acides phénols étant insolubles dans l'éther.

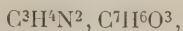
Avec la glyoxaline



j'ai obtenu le dérivé salicylé en faisant réagir 1 gr. de glyoxaline sur 2 gr. d'acide salicylique ; la combinaison se précipite cristalline par simple agitation du mélange des solutions étherées des deux corps ; on la recueille sur un filtre, on la lave à l'éther,

(1) PATEIN et DUFAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 45, p. 846.

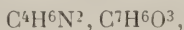
on la sèche sur l'acide sulfurique; elle répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
N 0/0.....	13.50	13.59

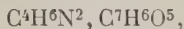
Avec la (2) méthylglyoxaline $\text{CH}^3\text{-C}^3\text{H}^3\text{N}^2$ j'ai préparé :

1° Le dérivé salicylé en faisant réagir 1^{sr},65 de méthylglyoxaline dissous dans l'éther sur 2^{sr},80 d'acide salicylique également dissous dans l'éther; il répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
N 0/0.....	12.58	12.72

2° Le dérivé gallique en faisant réagir en solution étherée 0^{sr},80 de méthylglyoxaline sur 1^{sr},85 d'acide gallique; il répond à la formule :



	Trouvé.	Calculé.
N 0/0.....	10.93	11.11

L'acide benzoïque en solution étherée pas plus d'ailleurs qu'en solution aqueuse ne réagit sur ces bases glyoxaliniques.

Les recherches que je poursuis sur les sels organiques de pilocarpine et les réactions de quelques pyrimidones me permettront de savoir si l'action des acides-phénols sur les bases xanthiques précédentes peut servir à caractériser le noyau de glyoxaline qu'on leur attribue. Si le noyau pyrimidique de ces bases peut être facilement décelé, par la réaction de l'alloxane notamment, il n'est pas toujours aisé de mettre en évidence leur noyau glyoxalinique; la réaction de Burian n'étant pas applicable aux purines substituées à l'N-9.

N° 50. — Dosage de petites quantités de chloroforme; son dosage : 1° dans l'air; 2° dans un liquide aqueux quelconque, en particulier dans le sang; par M. NICLOUX.

a) *Dosage de petites quantités de chloroforme pur.*

On connaît la réaction classique de J. B. Dumas.



Un certain nombre d'auteurs se sont déjà servis de cette réaction en vue du dosage de quantités notables de chloroforme. G.

Chancel et P. Parmentier (1) dans leurs recherches sur l'hydrate de chloroforme et sur la solubilité de ce corps dans l'eau, sont les premiers qui l'aient employée; puis viennent L. de Saint-Martin (2) A. P. Saunders (3), W. A. Puckner (4). Tous ces auteurs ont reconnu qu'en opérant en tube ou en vase scellé, la réaction ci-dessus est quantitative et peut servir par la détermination du chlore au dosage du chloroforme; ils ont opéré sur des quantités variant en général entre 0^{gr},2 et 2 gr.

Cette réaction peut-elle s'appliquer aux petites quantités de chloroforme (au maximum 0^{gr},1) et peut-on éviter la complication du tube scellé? On y arrive de la façon suivante :

On introduit dans un ballon bouché par un bouchon de liège muni d'un réfrigérant à reflux de grande surface (réfrigérant d'Allihn ou à double circulation), un volume déterminé d'une solution alcoolique titrée de chloroforme (obtenue en brisant au sein de l'alcool une ampoule de verre contenant un poids connu de chloroforme) et le volume d'alcool nécessaire pour compléter le volume à 60 cc., puis 10 cc. de potasse alcoolique à 10 0/0 (5), exempte de chlorures. On porte à l'ébullition 30 à 45 minutes, et pour plus de sûreté une heure pour les quantités supérieures à 50 milligr., en ayant soin de ne pas effectuer une distillation active complètement inutile. Ce temps écoulé, la réaction est terminée. On refroidit le ballon, on en fait passer le contenu dans un verre à expérience, on le lave avec de l'eau distillée (15 cc. environ en deux fois), on ajoute 2 gouttes de phtaléine du phénol en solution alcoolique à 3 0/0, on acidifie franchement (décoloration) par de l'acide nitrique pur étendu au 1/3 et on ajoute une pincée

(1) G. CHANCEL et P. PARMENTIER. Sur un hydrate de chloroforme (*C. R.*, 1885, t. 100, p. 27); Sur la solubilité du sulfure de carbone et sur celle du chloroforme (*Ibid.*, 1885, t. 100, p. 773).

(2) L. DE SAINT-MARTIN, Sur le dédoublement du chloroforme par la potasse alcoolique et sur son dosage à l'aide de cette réaction (*C. R.*, 1888, t. 106, p. 492).

(3) A. P. SAUNDERS, Reaction between Chloroform and Potassium Hydroxide (*Journ. of Phys. Chem.*, 1900, t. 4, p. 660-674).

(4) W. A. PUCKNER, The estimation of Chloroform (*Pharmaceutical Archives*, 1901, t. 4, p. 124-128).

(5) C'est là un très grand excès, qui ne nuit pas d'ailleurs. Je me suis demandé si la quantité théorique de potasse suffirait pour que la réaction soit complète; en opérant sur 10 milligr. de chloroforme, elle ne l'est pas, mais en prenant trois fois la quantité théorique potasse et en effectuant la mesure à la fois de la diminution de l'alcalinité et de la quantité de chlorure pareil, on trouve qu'elle est sensiblement complète.

de carbonate de chaux pur, celui-ci sature l'excès d'acide et rend ainsi le milieu neutre; on peut aussi neutraliser exactement par de l'acide sulfurique, d'abord assez concentré, puis 1/10 normal environ; dans le liquide exactement décoloré il s'est alors précipité du sulfate de potasse dont on ne tient nul compte. Que l'on ait employé l'un ou l'autre des deux procédés, au liquide neutre on ajoute 1/2 cc. d'une solution de chromate neutre de potasse à 5 0/0, et on titre avec une solution de nitrate d'argent à 8^{gr},535 par litre, dont 1 cc. représente 2 milligr. de chloroforme.

L'observation du virage est naturellement le point capital de l'opération, car d'elle dépend l'exactitude du dosage. On peut opérer de deux façons : 1° verser du nitrate d'argent jusqu'à l'obtention d'une teinte rouge brun due au chromate d'argent, teinte que l'on choisira toujours la même, et, lors du dosage, retrancher du chiffre lu le nombre de dixièmes de cent. cubes nécessaires pour obtenir cette même teinte lorsqu'on opère avec de l'eau distillée; 2° apprécier le terme même de la réaction de la façon suivante (c'est à ce dernier mode opératoire que je me suis arrêté) : on verse le nitrate d'argent, chaque goutte qui tombe produit un sillage rouge qui disparaît rapidement au début, puis plus difficilement au fur et à mesure de l'addition progressive du nitrate d'argent; à un moment donné il y a virage, mais si faible que l'expérimentateur est tenté de faire tomber de la burette une ou deux gouttes de plus; c'est un tort; et, pour apprécier le véritable virage, à son moment exact, on opère ainsi : on a, à côté de soi, dans un flacon qui servira à cet usage, le mélange provenant d'un dosage antérieur, dans lequel, une fois la teinte rouge brun obtenue, on a versé un léger excès de chlorure de sodium qui a ramené le tout au jaune franc. La comparaison des deux teintes, celle du flacon (excès de chlorure) et celle du verre à expérience au moment du virage est alors très aisée, et la moindre trace de chromate d'argent rouge brun, qui salit plus qu'il ne colore, le mélange de chlorure d'argent et de carbonate de chaux ou de sulfate de potasse précipité se voit avec la plus grande netteté. Dans ces conditions, un demi-dixième de cent. cube de la solution de nitrate d'argent à 8^{gr},535 par litre (dont 1 cc., comme je l'ai dit plus haut, représente 2 milligr. de chloroforme) effectue le virage, et cela d'une façon très nette; la quantité de chloroforme est donc déterminée avec une erreur absolue qui ne dépasse pas un dixième de milligr.; une erreur relative qui est de 1 0/0 environ, la quantité de chloroforme oscillant autour de 10 milligr., de 0.2 0/0 quand cette quantité est de 50 milligr.

La sensibilité est de même ordre par la méthode au sulfo-cyanure.

Voici maintenant résumées quelques-unes de mes expériences :

		Poids de chloroforme.		Quantité de chloroforme retrouvé pour 100.
		Mis.	Trouvé.	
Série I.	}	5 ^{mgr}	5 ^{mgr}	100
Faite avec une solution		10	9,8	98
alcoolique de chloroforme		20	19,4	97
à 10 grammes par litre.		50	48,6	97
		100	96	96
Série II.	}	4	4	100
Faite avec une solution		10	9,9	99
alcoolique de chloroforme		20	19,7	98.5
à 2 grammes par litre.		40	39,8	98.5

Je me suis demandé quelle serait l'influence de l'eau sur la réaction; je n'ai vu baisser les chiffres que pour des proportions d'eau atteignant 30 0/0 dans le mélange, jusqu'à 80 0/0 d'alcool dans le mélange, le dosage est régulier, comme le montrent les expériences suivantes :

				Chloroforme retrouvé.			
				Alcool			
				total.	p. 100.		
		Alcool à 95°.	Eau.	Quant. abs.	P. 100.		
Quantité de chloroforme unique égale à 20 ^{mgr} (10 ^{cc} d'une solution à 2 ^{gr} par li- tre). Durée de l'attaque par 10 ^{cc} de potasse alcoolique à 10/0 : 45 minutes.	{	70 ^{cc}	0 ^{cc}	67,5	95	19,7	98.5
		67,5	2,5	65,8	94	19,7	98.5
		65	5	62,3	89	19,6	98
		60	10	57	81	19,65	98.25
		50	20	47,5	68	18,3	91.5

J'ai enfin examiné si le facteur *temps* a une très grande importance; j'ai trouvé :

		Chloroforme retrouvé.	
		Quant. absolue.	P. 100.
Quantité de chloroforme constante égale à 36 ^{mgr} , 4. (Chloroforme d'une autre origine.)	{	Durée de l'ébullition.	
		5 min.	31 85.2
		15 —	36 99
		30 —	36 99
		45	35,9 98.5
		1 h. 30	35,9 98.5
		3 heures.	36 99

Ce qui montre qu'une ébullition de 30 minutes environ est suffisante.

L'ensemble de tous ces chiffres est, comme on le voit, tout à

fait satisfaisant; on peut, il est vrai, constater une erreur en moins de 1 à 2 0/0 mais cette erreur se reproduisant dans tous les essais j'ai tendance à la croire systématique (1).

En possession de cette méthode j'ai cherché à l'appliquer à la recherche du chloroforme dans quelques conditions qui peuvent avoir un intérêt aux points de vue physiologique et médico-légal à savoir : dosage du chloroforme dans l'air et dosage du chloroforme dans le sang ou dans un liquide aqueux quelconque.

b) *Dosage de petites quantités de chloroforme dans l'air.*

Le dosage du chloroforme a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux. L. de Saint-Martin (2) laisse en vase scellé l'air contenant le chloroforme au contact de la potasse alcoolique et dose le chlorure formé. A. W. Harcourt (3) fait barbotter le gaz à analyser dans de la potasse alcoolique chauffée et dose le chlorure formé; ou bien il effectue la transformation du chloroforme en acide carbonique et acide chlorhydrique en présence d'un excès d'oxygène au moyen d'un fil de platine chauffé au rouge. A. D. Waller (4) détermine le pourcentage de l'air en chloroforme par des procédés purement physiques, dont le plus simple consiste à faire la pesée très exacte d'une jauge en verre, d'abord remplie d'air, puis d'air chargé de chloroforme; la différence de poids permet d'apprécier la quantité de chloroforme.

Je viens de montrer dans la note précédente avec quelle facilité il est possible de doser le chloroforme à la condition qu'il soit en dissolution dans l'alcool. Le problème du dosage de la vapeur de chloroforme dans l'air sera donc résolu si on peut l'amener tout entier à cet état.

(1) La petite quantité d'alcool contenue dans le chloroforme, que j'avais d'ailleurs déterminée par le procédé décrit ci-dessous, même *Bulletin* page 000, et trouvée égale à 3^{cc},2 par litre, soit 0.25 0/0 en poids, et à 1^{cc},4 par litre, soit 0.11 0/0 (dernière série, étude du facteur temps) ne peut pas, par conséquent, expliquer cette erreur; je note en passant qu'elle a été signalée pour la même valeur par L. de Saint-Martin.

(2) *Loc. cit.*

(3) A. V. HARCOURT, On a method for providing a current of gaseous chloroform mixed with air in any desired proportion and on methods for Estimating the gaseous chloroform in the mixtures (*Chem. Soc.*, 1899, t. 77, p. 1060-1066).

(4) A. D. WALLER, Demonstration of a new method for rapidly estimating the percentage of chloroform vapour in mixture of chloroform and air (*Proceedings of the Physiol. Soc.*, 10 juillet 1902 dans *Journ. of Physiol.*, 1902, t. 28, p. XXXV-XXXVI). — Chloroform Estimation by Densimetry (*Proceedings of the Physiol. Soc.*, 11 juillet 1903, dans *Journ. of Physiol.*, 1904, t. 30, p. vi).

On y parvient très facilement de la façon suivante :

Le gaz qui contient la vapeur de chloroforme est dirigé à travers deux barboteurs, du modèle de ceux employés couramment dans l'analyse organique pour l'absorption de l'acide carbonique par la potasse et contenant de l'alcool à 95°; on accouple deux de ses appareils, l'un à la suite de l'autre : le premier servira à l'absorption, le second de témoin. On constate en effet que pour un barbotage assez lent (2 litres à l'heure environ) le premier tube suffit à lui seul à arrêter la presque totalité de la vapeur de chloroforme.

Pour justifier ce mode opératoire si simple il était nécessaire d'instituer un certain nombre d'expériences de contrôle. En voici la technique :

Deux flacons de un litre tubulés à la partie inférieure, communiquent entre eux par un tube de caoutchouc à vide. L'un de ces flacons servant de gazomètre (1) est muni d'un bouchon de caoutchouc percé d'un trou dans lequel passe un tube coudé à robinet, le second flacon est ouvert. On introduit un peu plus d'un litre de mercure dans l'ensemble de l'appareil qui forme vases communicants. On comprend aisément sans qu'il soit nécessaire d'insister qu'en abaissant ou en élevant le second flacon, on pourra aspirer de l'air dans le premier flacon ou l'en chasser; une simple manœuvre de robinet donnera l'issue au gaz dans un sens ou dans l'autre.

Ceci dit, la première opération consiste à introduire dans le premier flacon servant comme je l'ai dit de gazomètre un volume d'air renfermant un poids déterminé de chloroforme. Pour cela on aspire d'abord de l'air passant dans un petit barboteur contenant du chloroforme; l'air en circulant en entraîne une partie qui passe à l'état de vapeur et pénètre dans le gazomètre. La différence de poids du petit barboteur avant et après le passage de l'air donne avec toute la précision que l'on désire le poids du chloroforme vaporisé, entré par conséquent dans le gazomètre. Ceci fait, on aspire de l'air pur de manière à obtenir le volume de un litre dans le gazomètre, sans qu'il soit nécessaire d'ailleurs de faire une mesure rigoureuse de cet air, puisqu'il ne sert en définitive que de véhicule à la vapeur de chloroforme.

(1) On peut naturellement à la place de ce flacon, fonctionnant comme gazomètre, employer une ampoule de verre présentant un point de repère à la partie rétrécie inférieure; la mesure du volume gazeux, lors d'un dosage dans une atmosphère renfermant du chloroforme en quantité non connue, se trouve ainsi déterminée avec toute la précision désirable.

Toute cette première partie de l'opération aboutit ainsi à la préparation d'un mélange titré de chloroforme et d'air; la seconde partie va consister à en faire l'analyse.

A cet effet on élève le second flacon, le mélange gazeux se trouve ainsi sous pression, on ouvre alors le robinet de manière à laisser s'écouler le gaz régulièrement bulle à bulle dans les deux barboteurs mentionnés plus haut, contenant de l'alcool et placés l'un à la suite de l'autre.

L'opération est terminée quand tout le mercure a fini de remplir tout le gazomètre. On procède alors au dosage du chloroforme en faisant passer le contenu de chacun des barboteurs dans un ballon, complétant après lavage à l'alcool, le volume à 60 cc. traitant par la potasse alcoolique, portant à l'ébullition 45 minutes à 1 heure, neutralisant et dosant le chlorure formé par le nitrate d'argent, en suivant en un mot, point par point la technique exposée plus haut.

Voici maintenant les résultats des expériences de contrôle :

Volume d'air.	Poids du chloroforme introduit dans l'air.	Chloroforme retrouvé		Chloroforme retrouvé.	
		dans le premier barboteur.	dans le second barboteur.	Total.	P. 100.
1 litre	23 ^{mgr}	22,2	0	22,2	96.5
1 —	53	52	0	52	98
1 —	90	88,5	0	88,5	98.3
1 —	120	117,9	0,8	118,7	98.9

Ces chiffres montrent l'exactitude tout à fait suffisante de la méthode (malgré toujours une petite erreur en moins, déjà signalée pour le chloroforme pur) et justifient par conséquent complètement le mode opératoire très simple que je viens d'indiquer.

c) *Dosage du chloroforme dans un liquide aqueux quelconque en particulier dans le sang.*

Il est bien évident que le problème du dosage de petites quantités de chloroforme dissous dans le sang, dans l'eau ou dans un liquide aqueux quelconque serait résolu si on pouvait séparer la totalité du chloroforme et l'amener à l'état de dissolution dans l'alcool, car alors on se trouverait exactement dans les conditions du dosage que j'ai indiquées plus tard.

Cette séparation s'effectue aisément de la façon suivante :

On ajoute au sang ou au liquide aqueux cinq fois son volume

d'alcool (80 à 95°) acidifié par l'acide tartrique (0^{sr},25) (1), on rend ainsi le milieu acide, on place le tout dans un ballon bouché au liège (2) et on distille. Je me sers exclusivement, à cet effet, de l'appareil de Schlœsing (employé couramment à la distillation de l'ammoniaque lors des dosages d'azote par la méthode de Kjeldhal); cet appareil fonctionne comme un véritable appareil à distillation fractionnée sans en avoir la fragilité.

On recueille le liquide distillé dans une éprouvette graduée de 50 cc. dans laquelle on a soin de mettre avant toute distillation 10 cc. d'alcool à 95°, la partie effilée du tube de verre qui recueille le liquide condensé plonge, dès le début de l'opération, dans cet alcool, on évite ainsi une évaporation possible du chloroforme.

Le chloroforme bouillant à la température de 60°,8, l'alcool à la température de 78°, l'ébullition engendre un mélange de vapeurs de chloroforme, d'alcool et d'eau, tout d'abord très riches en chloroforme qui distille le premier, puis en alcool, et en distillant le tiers du volume total contenu dans le ballon, tout le chloroforme se trouve réuni dans l'éprouvette à l'état de dissolution alcoolique.

En opérant sur 20 cc. de liquide aqueux, additionné de 95 cc. d'alcool, puis de 5 cc. d'une solution alcoolique d'acide tartrique à 5 0/0, on recueillera 40 cc. de distillat, qui, ajouté aux 10 cc. d'alcool primitif placé dans l'éprouvette, donnera un volume total de 50 cc. Ces 50 cc. sont mis dans un ballon, le volume après lavage à l'alcool de l'éprouvette se trouve complété à 60 cc., *on se trouve alors exactement dans les conditions du dosage en milieu alcoolique*, et il suffira d'en suivre point pour point toutes les indications (voir plus haut).

Voici maintenant comment nous avons réalisé nos expériences de contrôle et leurs résultats.

Expériences sur le sang. — Première série. — On prépare du sang chloroformé en dissolvant du chloroforme dans du sang, on en pèse successivement 5 gr., 10 gr., 15 gr., 20 gr., auxquels on ajoute 15 gr., 10 gr., 5 gr., 0 gr. de sang pur. On traite par l'alcool acidifié (95 cc. alcool, 5 cc. d'une solution alcoolique d'acide tartrique à 5 0/0), on distille, le liquide distillé est traité

(1) Cette addition d'acide a simplement pour but d'éviter l'alcalinité du milieu dans lequel se trouve le chloroforme, dans le cas particulier du sang, le fait de ne pas ajouter d'acide ne fausserait pas le dosage; toutefois, d'une façon générale, la précaution d'acidifier est bonne à prendre.

(2) Il est important de se servir exclusivement de bouchons de liège dans les appareils distillatoires. L'emploi de bouchons de caoutchouc introduit une cause d'erreur.

par 10 cc. de potasse alcoolique à 10 0/0 à l'ébullition; après 45 minutes, on refroidit, on neutralise et on dose avec le nitrate d'argent à 8^{gr},535 par litre, dont 1 cc. représente 2 milligr. de chloroforme (voir d'ailleurs plus haut tous les détails techniques).

On trouve :

Poids		Quantité absolue de chloroforme.	
de sang pur.	de sang chloroformé.	Trouvé.	par cc. de sang mis en expérience.
20 ^{gr}	0 ^{gr}	0 ^{mgr}	0 ^{mgr}
15	5	4,1	0,82
10	10	8,1	0,81
5	15	12,4	0,82
0	20	16,2	0,81

Deuxième série. — Dans une éprouvette de 100 cc. bouchée à l'émeri contenant 92 cc. de sang défibriné, on brise une ampoule de verre contenant 92 milligr. de chloroforme. On agite violemment. Le sang doit contenir ainsi 1 milligr. de chloroforme par cent. cube; on fait le mélange avec du sang défibriné, non chloroformé, comme ci-dessus, de manière à avoir un volume total de 20 cc. de sang, on effectue ensuite, pour le dosage, la série des opérations décrites.

On trouve :

Sang pur.	Volume de sang chloroformé.	Poids de chloroforme.		Quantité de chloroforme retrouvée p. 100.
		Mis.	Trouvé.	
15 ^{cc}	5 ^{cc}	5 ^{mgr}	4,9	98
10	10	10	9,7	97
5	15 (1)	15	14,4	96
0	20	20	19,6	98

Ces chiffres sont tout à fait satisfaisants et ils deviennent d'une rigueur remarquable si l'on tient compte de ce fait, que l'erreur en moins de 2 0/0 et justement celle que j'ai signalée pour le chloroforme pur et que je crois systématique.

Expériences sur l'urine. — Les expériences sont conduites de la même façon. A 20 cc. d'urine, additionnée dans une première expérience de 5 cc. d'une solution alcoolique de chloroforme à 2 milligr. par cent. cube et dans une seconde expérience de 10 cc.

(1) On a mesuré ces 15 cc. de sang par l'emploi de deux pipettes : une de 5 cc., une de 10 cc.; c'est vraisemblablement la cause de la petite différence pour 100 par rapport aux autres chiffres, car le sang d'une viscosité non négligeable s'est trouvé au contact d'une surface plus grande que lors de l'emploi d'une pipette unique, d'où perte et petite erreur en moins.

de la même solution, on ajoute un excès d'alcool acidifié (95 cc. d'alcool, 5 cc. d'une solution alcoolique d'acide tartrique à 5 0/0), on distille, on traite par la potasse alcoolique, on suit en un mot tous les détails de technique exposés ci-dessus.

On trouve :

1 ^{er} essai. Chloroforme mis.....	10 ^{mgr}
— retrouvé.....	9,8
2 ^e essai. Chloroforme mis.....	20
— retrouvé.....	19,6

L'urine pure soumise au même traitement donne 0 aux réactifs.

Ainsi donc, là, pour l'urine, comme pour le sang, nous trouvons également la quantité de chloroforme mise, puisque le chloroforme qui a servi à tous ces essais donne exactement la même erreur de 2 0/0 en moins.

En résumé, les méthodes de dosage que je viens d'exposer donnent la possibilité au physiologiste et au médecin légiste d'effectuer, par une technique simple, rapide, d'une très grande exactitude, la recherche et le dosage du chloroforme. Je les ai appliquées, pour ma part, à la vérification et à la constatation d'un certain nombre de faits concernant l'anesthésie chloroformique, faits communiqués récemment à la Société de Biologie (1).

Je tiens à remercier ici mon jeune préparateur M. Louis Hébrard, de l'aide intelligente qu'il ne cesse de me donner au cours de ces recherches.

(Travail des laboratoires de Physiologie générale du Muséum d'Histoire naturelle, de la Faculté de médecine, Clinique Tarnier.)

N° 51. — Dosage de l'alcool dans le chloroforme ; par M. Maurice NICLOUX.

Le chloroforme est maintenant additionné de petites quantités d'alcool dans le but d'assurer sa conservation, aussi au cours des recherches que j'ai entreprises sur le dosage de petites quantités de cette substance, recherches qui font l'objet du mémoire paraissant dans ce même numéro du *Bulletin*, j'ai dû nécessairement en tenir compte afin d'être sûr de ne pas introduire une erreur systématique en moins ; c'est ainsi que j'ai été amené à m'occuper du dosage de l'alcool dans le chloroforme.

(1) *Comptes rendus de la Soc. de biol.*, janvier-février 1906.

Ce problème a été déjà fort bien étudié par A. Béhal et M. François (1). Voici, résumée la technique de ces auteurs : on traite dans un petit appareil *ad hoc* 10 cc. de chloroforme par 10 cc. d'acide sulfurique en trois fois (4 cc., puis 4 cc., puis 2 cc.) en décantant entre chaque opération. L'alcool est entraîné du moins pour la plus grande partie à l'état d'acide sulfovinique, on étend l'acide, on distille, le distillat renferme tout l'alcool lequel est dosé par mon procédé (2).

Cette technique déjà si simple et qui a fourni à ses auteurs d'excellents résultats peut être encore simplifiée sans que la méthode perde pour cela de sa précision ; le dosage ne demande alors que quelques minutes : cinq au maximum.

Voici comme il convient d'opérer.

On agite vivement dans un tube à essai 5 cc. (3) du chloroforme à analyser avec 20 cc. d'eau distillée, l'eau s'empare de la totalité de l'alcool ; on laisse reposer quelques instants de manière à laisser la plus grande partie du chloroforme se rassembler au fond du tube et dans le liquide aqueux (4) surnageant on dose l'alcool par mon procédé.

Pour éviter au lecteur de se reporter aux ouvrages ou publications dans lesquels la technique est exposée et celle-ci n'ayant pas encore été décrite dans le *Bulletin de la Société chimique*, je profite de cette occasion pour en donner le détail.

Le principe de la méthode est le suivant :

Si l'on ajoute à chaud du bichromate de potasse successivement et en très petite quantité à une solution alcoolique diluée, en présence de l'acide sulfurique, la réduction du bichromate est, à un moment déterminé, accompagnée d'un changement de teinte ; en effet, dès que l'alcool est complètement oxydé, le bichromate n'entre plus en réaction, et, ce point atteint, un très petit excès de

(1) A. BÉHAL et M. FRANÇOIS, Essai du chloroforme (*Journ. de Ph. et de Ch.*, 1897, 6^e série, t. 5, p. 417).

(2) MM. Béhal et François ont fait à ce procédé une légère modification qui consiste à opérer à 100°, au bain-marie, avec une quantité d'acide sulfurique limitée à 2 cc ; la teinte qui correspond à la fin de la réaction est le vert (intermédiaire au vert bleu et au vert jaune), le titre de la solution au bichromate est, dans ces conditions, un peu inférieur à celui que j'emploie, car j'ai choisi, comme on le verra plus loin la teinte vert-jaune, plus facile, je crois, à distinguer.

(3) 10 cc. pour plus de précision, si un premier essai a montré que la quantité d'alcool est inférieure à 2 cc. par litre.

(4) Outre l'alcool, ce liquide contient du chloroforme qui n'étant pas attaqué par le bichromate et l'acide sulfurique ne gêne en rien le dosage.

bichromate, grâce à la puissance de sa coloration, communique à la teinte vert-bleu franche du sulfate de sesquioxyde de chrome une teinte jaunâtre, *véritable virage* qui, indiquant la limite de la réaction, va pouvoir être utilisé pour le dosage.

Voici le mode opératoire :

Dans un tube à essai, on introduit 5 cc. de la solution alcoolique (au maximum à 1 p. 500); on ajoute dans ce même tube 0^{cc},1 ou 0^{cc},2 (cette quantité est ordinairement trop faible) d'une solution de bichromate de potasse à 19 gr. par litre, puis de l'acide sulfurique pur à 66° Baumé (1); la solution s'échauffe très fortement, et, lorsque la quantité d'acide est suffisante (4^{cc},5 à 6 cc.), on voit le virage s'effectuer; le bichromate est décoloré; on revient à la burette, et l'on verse alors peu à peu le bichromate dans le tube, en ayant soin d'agiter et de chauffer très légèrement à l'ébullition entre chaque addition de bichromate, et cela, jusqu'au moment où la teinte passe du vert-bleu au vert-jaune persistant; on note alors le volume de bichromate employé.

Si les solutions contiennent plus de 2 cc. d'alcool p. 1000, ce que l'on reconnaît facilement, car il faut plus de 2 cc. de bichromate pour avoir la teinte vert jaunâtre persistante, on étend de manière à ramener la teneur en alcool au-dessous de 2 cc. p. 1000, proportion pour laquelle la différence de teinte est la plus facile à apprécier.

J'ai dit qu'on notait le volume de bichromate qui a donné la teinte vert jaunâtre. Elle représente déjà presque exactement la teneur en alcool. Par conséquent, à la rigueur, 5 cc. suffiraient pour le dosage (2).

Toutefois, je conseille, pour avoir une certitude absolue et pour obtenir la confirmation du chiffre précédent, s'il y a lieu, de terminer ainsi :

On reprend 5 cc. du liquide alcoolique; on y ajoute, en une seule fois, la quantité de bichromate correspondant au premier essai, moins 1/10 de cc.; on ajoute de l'acide sulfurique et l'on fait bouillir pendant un instant.

Le contenu du tube devra être vert-bleu.

On répète la même opération sur 5 autres cc. du liquide auxquels on ajoute la quantité de bichromate correspondant au premier essai avec 1/10 de cc. en plus.

(1) L'acide sulfurique pur bouilli est encore préférable.

(2) Cette manière de conduire le dosage de l'alcool par mon procédé comme un dosage alcalimétrique ou autre est due à MM. Béhal et François (*loc. cit.*).

Le contenu du tube devra être vert-jaune.

S'il en est ainsi, le dosage est terminé, le chiffre noté au premier essai est exact.

Si le contenu du tube est encore vert-bleu, on ajoute 1/10 de cc. de bichromate, et le virage au vert-jaune s'effectue; on note alors le chiffre, qui devient supérieur de 1/10 de cc. (1).

Le calcul est alors extrêmement simple.

Soit n le nombre de cent. cubes ou fractions de cent. cube (compris forcément entre 0 et 2) indiqué par la burette pour obtenir la teinte vert jaunâtre, on aura :

Alcool absolu en cc. par cc. de la solution $= n/1000$ (n exprimé en cc.).

Pour les teneurs en alcool plus faibles que 1 cc. p. 1000, il vaut mieux dédoubler la liqueur de bichromate à 19 gr. par litre et en faire une solution à 9^{gr},5 par litre.

Je crois pouvoir conseiller, surtout à ceux qui débutent dans ces dosages, l'emploi de 6 paires de tubes témoins, chaque paire étant constituée par une dilution d'alcool dans l'eau contenant une quantité d'alcool inférieure à 2 p. 1000.

On prendra, par exemple, des dilutions d'alcool à 2, 1.5, 1, 0.8, 0.5, 0.2 p. 1000, pour lesquelles il faudra respectivement 2, 1.5, 1, 0.8, 0.5, 0.2 de bichromate de potasse à 19 gr. par litre, afin d'obtenir la teinte vert jaunâtre; pour les dilutions égales à 1 p. 1000 ou inférieures à 1 p. 1000, et si l'on emploie la solution de bichromate à 9^{gr},5 par litre, la quantité de cette solution sera double, et deviendra 2, 1.6, 1 et 0.4.

Pour obtenir la teinte vert-bleu, il faudra respectivement 1.9, 1.4, 0.9, 0.75, 0.45, 0.15 de bichromate à 19 gr. par litre, et, pour les dilutions égales à 1 p. 1000 ou plus faibles, 1.5, 0.90, 0.3 de bichromate à 9^{gr},5 par litre.

Au moment où l'on effectue le dosage de l'alcool dans la solution à analyser, on compare la teinte vert jaunâtre du tube dans lequel s'est produite la réaction avec le tube témoin dont la teneur est la plus voisine. On obtient ainsi, avec toute la rigueur désirable, la valeur de la teinte vert jaunâtre choisie comme limite.

La proportion d'alcool, cela est de toute évidence, est toujours donnée par le chiffre de bichromate lu sur la burette.

L'ensemble de l'opération demande quelques minutes.

(1) Si ce tube était encore vert bleu, ce qui est toutefois peu vraisemblable, on ajouterait encore 1/10 de cc. pour obtenir le vert jaune.

L'erreur relative que comporte la méthode est d'environ 5 p. 100; elle peut être moindre entre des mains exercées.

L'erreur absolue est de l'ordre du dix millième de cent. cube d'alcool pour les dilutions comprises entre 2 et 1 p. 1000; du vingt millième de cent. cube pour les dilutions plus faibles que 1 p. 1000.

Voici maintenant les résultats de mes expériences de contrôle.

EXPÉRIENCE I. — 500 cc. de chloroforme sont lavés à fond avec 4 litres d'eau en 2 fois, le chloroforme ne renferme plus d'alcool. A 400 cc. on ajoute 1 cc. d'alcool à 95° cela représente tout calcul fait 2^{cc},37 d'alcool absolu par litre de chloroforme, puis on en prend 5 cc. que l'on traite comme il a été dit plus haut par 20 cc. d'eau, on agite, on laisse reposer (1) et on dose l'alcool dans le liquide aqueux en suivant la technique qui vient d'être décrite : on trouve.

Bichromate à 9^{sr},5 par litre pour obtenir la teinte vert jaunâtre : 1^{cc},2 ce qui donne :

$$\text{Alcool absolu.} \dots\dots\dots \frac{20 \times 1,2}{2000} = 0^{\text{cc}},012.$$

Ceci pour 5 cc. de chloroforme pour un litre : 2^{cc},4.

C'est l'identité avec le chiffre théorique.

Je fais remarquer tout de suite que pour avoir immédiatement sans aucun calcul la teneur en alcool par litre de chloroforme, il suffit de multiplier par 2 le chiffre de bichromate lu sur la burette.

EXPÉRIENCE II. — Même expérience que ci-dessus. A 400 cc. de chloroforme lavé exempt d'alcool on ajoute 2 cc. d'alcool à 95°, ceci représente tout calcul fait 4^{cc},75 d'alcool absolu par litre de chloroforme. On trouve :

Bichromate à 9^{sr},5 par litre pour obtenir la teinte vert jaunâtre : 2^{cc},4. On en conclut d'après la remarque faite ci-dessus.

Alcool par litre de chloroforme : $2 \times 2,4 = 4^{\text{cc}},8$ au lieu de 4^{cc},75 chiffre théorique.

Pour les échantillons de chloroforme renfermant moins de 2 cc. de chloroforme par litre demandant par conséquent moins de 1 cc. de bichromate à 9^{sr},5 par litre, la mesure peut être alors entachée d'une erreur relative un peu trop forte; dans ces conditions on

(1) Le chloroforme qui se dépose ainsi, traité à nouveau par l'eau, en lui cède plus rien. Un seul lavage par conséquent suffit; cela est du reste entièrement corroboré par ce fait que l'alcool *mis* se retrouve *en totalité* dans la première eau de lavage.

pourra prendre 10 cc. de chloroforme au lieu de 5, et le chiffre lu sur la burette donnera immédiatement la teneur en alcool par litre. L'expérience suivante justifie ce mode opératoire.

EXPÉRIENCE III. — Chloroforme lavé additionné d'une très petite quantité d'alcool. On trouve :

1^{er} essai. Sur 5 cc. de chloroforme, bichromate à 9^{gr},5..... 0^{cc},55
 2^e essai. Sur 10 cc. — — à 9^{gr},5..... 1^{cc},1

La teneur en alcool est de 1^{cc},1 par litre de chloroforme.

Ces expériences de contrôle répétées plusieurs fois m'ont toujours donné le même résultat, elles prouvent par conséquent l'exactitude de cette méthode si simple. L'erreur absolue porte comme on le voit sur le 1/10 de cent. cube d'alcool par litre de chloroforme et c'est là une approximation tout à fait suffisante.

Il me suffit pour terminer d'indiquer quelques chiffres d'alcool dans un certain nombre d'échantillons de chloroforme de différentes origines.

Numéros des échantillons.	Alcool en cc. par litre de chloroforme.
1.....	1,4
2.....	1,4
3.....	3,2
4.....	3,4
5.....	3,5
6.....	10,4

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Les sulfates de samarium ; Camille MATIGNON (*C. R.*, t. 141, p. 1230 ; 26.12.1905). — Le sulfate neutre de samarium, dissous dans l'acide sulfurique bouillant se transforme en un sulfate acide $(\text{SO}^4\text{H})^3\text{Sm}$ ou $(\text{SO}^4)^3\text{Sm}^2.3\text{SO}^4\text{H}^2$, qui cristallise par refroidissement en aiguilles.

Le sulfate neutre chauffé à 1000° se transforme en sel basique $\text{Sm}^2\text{O}_3\text{SO}^3$ ou $\text{SO}^4(\text{SmO})^2$, poudre amorphe, très faiblement jaune, insol. dans l'eau et dans SO^4H^2 ét. froid. Cette transformation constitue une excellente méthode de détermination du poids atomique. Elle a fourni le nombre $\text{Sm} = 150.6$ ($0 = 16$).

L'auteur déduit, d'études thermochimiques non publiées, que les températures de dissociation des sulfates de samarium et de néodyme présentent un écart de 73° environ. Il pense que la décomposition à temp. constante des sulfates des terres rares permettra une séparation de ces terres, grâce à la solubilité des sulfates neutres et à l'insolubilité des sulfates acides.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 MARS 1906.

Présidence de M. A. GAUTIER, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. BRACHIN (C.), docteur en pharmacie, 22, rue de Reuilly, à Rosny-sous-Bois.

Est nommé membre non résident :

M. BOUDET, chimiste, à Fumel (Lot-et-Garonne).

Est proposé pour être membre résident :

M. ÉTIENNE, professeur de chimie à l'École des mines, boulevard Saint-Michel, présenté par MM. LE CHATELIER et G. BERTRAND.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. GIRAL PEREIRA (José), professeur de chimie à l'Université de Salamanque (Espagne), act. 44, rue Poissonnière, à Paris, présenté par MM. MOUREU et BÉHAL;

M. PEREIRA BARBOZA (Antonio), pharmacien chimiste, chef intérimaire des travaux chimiques au laboratoire de chimie de l'Université de Coïmbra (Portugal), présenté par MM. FERREIRA DA SILVA et BÉHAL;

M. ANNIBAL DA CUNHA, pharmacien chimiste, préparateur à l'École de pharmacie de Porto (Portugal), présenté par MM. FERREIRA DA SILVA et BÉHAL;

M. SANTOS OLIVEIRA (Domingo Pinto da), chimiste au laboratoire municipal de chimie, à Porto, présenté par MM. FERREIRA DA SILVA et BÉHAL.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;
Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach.

M. H. FOURNIER a déposé un pli cacheté à la date du 9 mars 1906.

M. HALLER annonce qu'un Comité s'est formé à Londres sous la présidence du lord-maire pour fêter le cinquantenaire de la découverte de la mauvéine par Perkin. Un Comité français s'est formé pour recueillir des souscriptions à cet effet.

M. NICOLARDOT communique les résultats de ses expériences sur un oxalate d'alumine cristallisé.

M. TRILLAT fait une communication sur la formation de l'aldéhyde méthylique dans le cours de la caramélisation. Il a pu doser l'aldéhyde formique restant dans les caramels du commerce et met les experts en garde contre les conclusions que l'on peut tirer de la présence de cette aldéhyde dans certaines substances alimentaires. M. Trillat pense qu'une partie du caramel est formée par la polymérisation de l'aldéhyde formique. A l'appui de cette thèse, il indique que l'on obtient un véritable caramel en chauffant l'aldéhyde méthylique dans certaines conditions.

M. E. BERGER, en faisant agir l'aldéhyde éthylique sur le bromure d' α -naphthylmagnésium a obtenu l'alcool cristallisé

$$\text{C}^{10}\text{H}^7-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}^3 \quad \text{fondant à } 64^\circ. \text{ Le chlorure et l'acétate sont}$$

liquides et bouillent respectivement à 149 et 164° sous 16 mm. Par simple distillation dans le vide, l'alcool se scinde en eau et α -naphtyléthylène, carbure liquide qui distille à 128° sous 16 mm. Ce carbure sous l'action de la chaleur et de la lumière se comporte comme le styrolène et donne un trimère, masse amorphe transparente, qu'une température plus élevée retransforme en naphtyléthylène. L'auteur se propose d'étudier les homologues de ce carbure et les dérivés analogues en β .

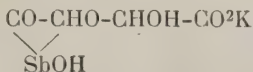
M. BOUGAULT a repris l'étude de l'acide tartroantimonieux $\text{C}^4\text{H}^3\text{SbO}^7$, correspondant à l'émétique ordinaire.

Il conclut que la préparation de cet acide telle qu'elle a été donnée par M. Guntz (évaporation à sec d'une solution de Sb^2O^3 dans un excès d'acide tartrique et élimination de cet excès par l'alcool absolu) conduit, en réalité, à un mélange de l'anhydride

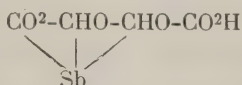
$C^4H^3SbO^6$ de l'acide cherché, et d'un éther éthylique de cet anhydride.

En remplaçant l'alcool par l'acétone, il obtient le corps de formule $C^4H^3SbO^6$ à l'état pur.

M. Bougault propose pour l'émétique ordinaire la formule de constitution :



et pour l'acide anhydre qu'il a préparé, la formule :



M. LEBEAU rappelle les principales recherches qui ont été faites jusqu'ici sur le siliciure de cuivre et expose ensuite les résultats de ses travaux personnels sur ce même composé. Dans le cours de l'application de la méthode qu'il a décrite pour la préparation des siliciures métalliques, cet auteur a été conduit à reconnaître fréquemment la présence de silicium libre dans des cuivres siliciés renfermant moins de 18 0/0 de silicium total, teneur qui correspond au composé SiCu^2 dont l'existence était admise. L'examen d'un cuprosilicium industriel très riche (50 à 60 0/0 de silicium total) l'a conduit à reconnaître que la limite de siliciuration du cuivre correspondait à 10 0/0 environ, c'est-à-dire à la formation d'un composé répondant à la formule SiCu^4 .

En reprenant l'étude de l'action du silicium sur le cuivre, M. Lebeau a précisé les conditions de formation de ce silicium dont l'existence est confirmée par la détermination de la fusibilité des mélanges de cuivre et de silicium et aussi par l'examen métallographique. Le cuivre silicié renfermant plus de 10 0/0 de silicium total contient toujours du silicium libre. Ce silicium comprend la variété ordinaire et aussi la variété soluble dans l'acide fluorhydrique découverte par MM. Moissan et Siemens.

SÉANCE DU VENDREDI 23 MARS 1906.

Présidence de M. A. GAUTIER, président.

M. le Président annonce que l'Imprimerie Paul Dupont ayant été en grève le procès-verbal n'a pu être imprimé et distribué.

Nominations renvoyées.

Est proposé pour être membre non résident :

M. VELPRY (Albert), 14, rue Saint-Thomas, à Reims, présenté par MM. SOMMELET et BÉHAL.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert.

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach.

M. le Président annonce que les membres de la Société qui voudront envoyer des produits à l'Exposition de Milan peuvent encore le faire en les adressant avant le 15 avril à M. le Secrétaire général, 4, avenue de l'Observatoire.

M. MERMET a envoyé une note montrant que l'on peut obtenir un mélange ininflammable de sulfure de carbone et de chlorure de carbone et qu'il peut être utilisé pour la cristallisation du soufre. Le chlorure de carbone peut être également employé pour la préparation des chlorures d'aluminium, de silicium, etc. Il remplace avantageusement le chlore et le charbon utilisé pour la préparation de certains chlorures à partir des oxydes.

MM. MOUREU et LAZENNEC ont préparé quelques amides et nitriles acétyléniques. Ces composés fournissent avec les alcools et les phénols des produits de condensation résultant de la fixation de la molécule alcoolique ou phénolique sur la liaison acétylénique. Leur constitution est établie par l'étude des produits résultant de leur hydrolyse.

M. MOUNEYRAT montre que l'on peut doser le fer colorimétriquement en utilisant la coloration verte que les sels ferreux et ferriques en solutions très diluées donnent avec l'hydrogène sulfuré en présence de l'ammoniaque.

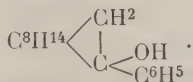
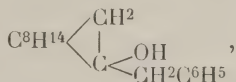
M. A. HALLER, au nom de M. E. BAUER et au sien, communique des recherches sur des dérivés des bornéols et sur leurs produits de déshydratation.

Quand on réduit le benzylcamphre droit au sein de l'alcool par du sodium on obtient deux benzylbornéols C^8H^{14} $\begin{matrix} \diagup CH-CH^2C^6H^5 \\ | \\ C \\ | \\ CHOH \end{matrix}$, qu'il n'a pas été possible de séparer, mais qui se comportent différemment vis-à-vis des agents déshydratants. Le mélange bout à 179-181° sous 13 mm., donne une phényluréthane fondant à 116-118° ainsi qu'un phthalate acide fondant à 146°.

Chauffé avec l'acide formique anhydre, l'acide acétique cristallisable ou l'anhydride phthalique, une partie du produit se scinde en eau et benzylcamphène, tandis que l'autre reste inattaquée.

Les auteurs en concluent que le benzylbornéol ainsi préparé est un mélange de benzylbornéol et de benzylisobornéol.

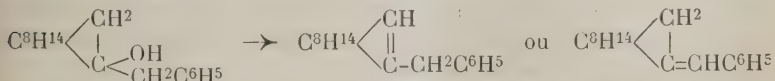
Ils ont également préparé les benzyl et phénylbornéols tertiaires, ou β , en faisant agir les composés organomagnésiens du chlorure de benzyle et du bromure de phényle sur le camphre. Ces corps ont pour formule



Le premier distille de 169 à 170° sous 10 à 11 mm., tandis que le second passe de 157 à 158° sous 12 mm. et cristallise par refroidissement en aiguilles fondant à 40-41°.

Ces deux alcools perdent facilement de l'eau quand on les traite par les acides formique ou acétique, ou par l'anhydride phthalique en donnant les camphènes correspondants. Le β -benzylcamphène distille entre 150 et 160° sous 11 mm. et cristallise au sein de la glace en aiguilles fusibles à 24°.

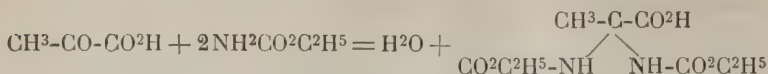
Indépendamment de ces cristaux, les auteurs ont séparé une huile incristallisable qui pourrait bien être un isomère, car on peut concevoir la déshydratation du benzylbornéol tertiaire de deux façons :



Quant au phénylcamphène β , il se présente sous la forme d'un liquide huileux distillant de 138 à 141° sous 10 mm.

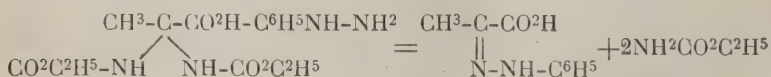
Il ne peut avoir que la formule $C^8H^{14} \begin{matrix} \diagup CH \\ || \\ C-C^6H^5 \end{matrix}$.

M. Simox, en poursuivant l'étude de la réaction de l'acide pyruvique sur l'uréthane qui lui a fourni antérieurement l'uréthane



a constaté que cette réaction était limitée par la réaction inverse à la manière d'une éthérification, bien que l'acide produit soit insoluble dans l'eau. La vitesse de décomposition à la température ordinaire est voisine de 0⁵,15 pour 100 cc. d'eau par heure. La décomposition s'accélère avec l'élévation de température. A la température ordinaire la limite est voisine de celle de l'éthérification des éthers ou des acétals. Ce type de décomposition rappelle, par le nombre de molécules mises en jeu, la formation et la saponification des acétals. Il ne rappelle aucune réaction connue par le mode de liaison atomique des molécules intéressées.

En solution alcoolique la décomposition ne se produit pas et on peut, à l'aide de cette solution, préparer les sels de l'acide uréthane pyruvique avec des bases telles que la phénylhydrazine, l'aniline, la paratoluidine; le sel de phénylhydrazine est soluble dans l'eau; il y subit, lentement à froid, rapidement si l'on chauffe, une décomposition qui met en liberté l'uréthane et qui provoque la précipitation de l'hydrazone pyruvique



Cette expérience met bien en opposition la solubilité sans décomposition dans l'alcool avec la décomposition par l'eau de l'acide diuréthanepyruvique.

M. DELÉPINE a continué ses recherches sur l'attaque du platine par l'acide sulfurique à chaud. Il a aussi étudié l'attaque du platine iridié à 10 0/0. Les deux métaux sont dissous en même temps. Si à la solution sulfurique on ajoute du sulfate d'ammonium et fait bouillir, le platine est précipité; l'iridium reste dissous et communique au liquide une couleur verte. Cette couleur verte passe au violet par ébullition avec l'acide nitrique.

La solution verte contient les sels ammoniacaux de deux acides iridosulfuriques, l'un vert et l'autre brun.

D'autre part, M. Delépine a aussi étudié le sel décrit par M. Lecoq de Boisbaudran comme sulfate d'iridium et de potassium. C'est aussi un sulfate complexe, ce qui porte à trois le nombre des

acides *complexes* iridosulfuriques. Il montre les riches colorations des sels de ces acides et exécute quelques expériences démontrant que l'acide sulfurique y est masqué.

M. A. GAUTIER, en son nom et en celui de M. CLAUSMANN, montre que l'on peut doser de petites quantités d'oxyde de carbone par le passage du mélange gazeux sur l'anhydride iodique chauffé à 70°. L'oxyde de carbone mélangé à une grande proportion de gaz inerte n'est pas absorbé complètement par le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique. En présence de gaz combustibles, hydrogène et carbures et d'une quantité insuffisante d'oxygène pour les brûler, c'est l'oxyde de carbone qui reste inaltéré.

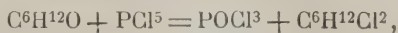
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 52. — Sur les réactions de la pinacoline ; par M. Maurice DELACRE (1).

L'action de PCl_5 sur la pinacoline donne des produits assez différents suivant que l'on opère à froid ou à chaud.

A froid on obtient 55 à 70 0/0 de chlorure de Favorski solide (2) $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$, 30 à 40 0/0 d'un chlorure liquide nouveau, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CCl} = \text{CH}_2$, et 20 à 25 0/0 d'un résidu complexe distillant au-dessus de 100°.

Ce résidu et le chlorure liquide augmentent notablement, aux dépens du chlorure solide lorsqu'on opère à chaud, en sorte qu'il est permis de *supposer* que, à température suffisamment basse, la réaction pourrait se faire sans dégagement d'acide, et être représentée par l'équation classique :



laquelle n'a pu être réalisée pratiquement.

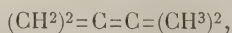
(1) Cette note et les deux qui suivront résument deux mémoires détaillés :
1° Recherches sur la notion de l'individualité chimique à propos de la constitution de la pinacoline (*Mémoires de l'Académie de Belgique*, 1905, 300 p.) ;
2° Résultats complémentaires sur la constitution de la pinacoline (*Bulletin de l'Académie de Belgique*, janvier 1906, 35 pages). Les tirages à part ont été édités par la librairie H. Lamertin, à Bruxelles.

(2) *D. ch. G.*, 1887, R. p. 781.

Le chlorure de Favorski, traité par KOH alc. donne *exclusive-ment*, dans les conditions de masses où nous avons opéré, le carbure acétylénique isolé par M. Favorski, $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{C}\equiv\text{CH}$, et le chlorure non saturé $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{CCl}=\text{CH}^2$ que nous avons décrit comme provenant de l'action *directe* de PCl^5 à chaud.

Pendant cette action de KOH, il ne se forme pas trace de tétraméthyl-éthylène. Nous croyons avoir donné également les preuves que le carbure acétylénique produit par cette réaction ne contient pas de bipropényle $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^3 \geq \text{C} - \text{C} \leq \text{CH}^2 \\ \text{CH}^3 \end{array}$ décrit par M. Couturier (1).

On sait que parmi les isomères du chlorure de Favorski, il en est un qui correspond à la pinacone et qui, au moins à l'état de pureté, doit être représenté par la formule $(\text{CH}^3)^2.\text{CCl}.\text{CCl}.\text{(CH}^3)^2$. Celui-ci donne par KOH alc. du tétraméthyl-éthylène



suivant l'élégante réaction de M. Couturier et du bipropényle (2).

Cet ensemble de faits nous amène à conclure que le chlorure de Favorski peut être représenté par la formule $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{CCl}^2.\text{CH}^3$.

Cependant, nous ne prétendons pas que celle-ci doive exprimer *seule* toutes les propriétés de ce corps. Il se pourrait qu'une étude plus approfondie, opérant sur de plus grandes masses, découvre dans les produits de l'action de KOH des *traces* de combinaison symétrique, et amène les chimistes à *compléter* la formule ci-dessus.

Dans tous les cas, s'il était vrai que l'individualité chimique du chlorure de Favorski doive être représentée par une seule formule, nous pourrions considérer comme établie celle que nous venons de confirmer.

A chaud le caractère de la réaction de la pinacoline sur PCl^5 change notablement; le produit brut n'est plus solide mais liquide, le rendement en chlorure non saturé atteint 50 0/0 et celui du résidu prend à peu près la même valeur.

Nous avons mis tous nos soins à l'étude de ce résidu, espérant découvrir un dérivé symétrique dans les produits complexes qu'il renferme. Ce résidu bout sans arrêt marqué entre 100 et 200° en abandonnant pendant le fractionnement un chlorure solide. Son traitement par la vapeur d'eau donne : 1° un chlorure solide identique au chlorure de Favorski, car il ne contient pas de dérivé

(1) *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 26, p. 433.

(2) KONDAKOW, *Journ. f. prakt. Ch.*, (2), t. 62, p. 169.

symétrique et fournit par KOH alc. le *même* chlorure non saturé ; 2° un liquide jaune que nous appelons « huile volatile » et que l'on sépare du chlorure solide par essorage ; 3° un produit noir non volatil susceptible de fournir, par la scission au moyen de KOH alc., une petite quantité des produits que donne l'huile volatile dans les mêmes conditions.

L'huile volatile soumise à un traitement par KOH alc. sous pression ordinaire puis distillée à la vapeur d'eau donne après traitement convenable et à côté d'une nouvelle quantité de chlorure de Favorski :

1° Un chlorure non saturé isomère de celui qui se forme directement par PCl^5 . On remarquera que, à côté de ce dernier que nous avons représenté par la formule $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{CCl}=\text{CH}^2$, il y a place pour un isomère $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{CH}=\text{CHCl}$. Dans tous les cas celui dont il est question ici fournit le carbure acétylénique en rendements qui paraissent théoriques et ne donne pas naissance à un dérivé symétrique ;

2° Des hydrocarbures (2 à 4 0/0 de la pinacoline) bouillant vers 270°, de constitution inconnue et d'individualité indéfinie ;

3° Un hydrocarbure bouillant vers 70-80° et qui se forme dans la proportion approximative de 5 0/00 de la pinacoline mise en œuvre. Ce liquide que nous avons pris longtemps pour du tétraméthyléthylène n'en est certainement pas, car par HCl en tube scellé il se scinde en donnant un composé chloré bouillant vers 25°.

De ces produits aucun donc ne se comporte comme symétrique. Une restriction doit être faite à l'égard des produits bouillant vers 270° que nous ne connaissons pas. Les difficultés de toutes natures qui entourent son étude ne permettent pas de prévoir une solution.

Reste le chlorure non saturé $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{CCl}=\text{CH}^2$. Nous ne nous arrêterons pas aux difficultés très grandes qui se sont présentées pour obtenir ce liquide *pur* ni à ses réactions, nous en rapportant pour ces points à notre mémoire détaillé.

Par KOH alc. il donne le carbure acétylénique sans trace de tétraméthyléthylène et même, presque certainement, de bipropényle.

Sous l'action du sodium en présence de l'eau ce chlorure se transforme en un mélange hydrocarboné qui ne contient pas de traces de carbure symétrique. Ce mélange est formé de : 1° un carbure acétylénique (env. 15 0/0) que l'on peut séparer par le nitrate d'argent ; 2° un carbure éthylénique ; 3° peut-être des traces d'un carbure saturé.

Le carbure éthylnique, bien que susceptible dans certains cas de revenir au tétraméthyléthylène, se comporte comme un dérivé dissymétrique. Traité par le brome puis KOH il donne le carbure acétylnique sans traces de tétraméthyléthylène.

On voit que dans l'action de PCl_5 sur la pinacoline tous les faits sont en concordance parfaite avec la formule de Boutlerow $(\text{CH}_3)_3\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

La réduction de la pinacoline $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ par le sodium a donné à Friedel comme produit principal (90 0/0), l'alcool pinacolique $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ et un produit polymérique $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (10 0/0) que M. Couturier a reconnu plus tard se scinder en pinacoline et tétraméthyléthylène.

Suivant qu'on a considéré la pinacoline comme un oxyde (Friedel), ou comme un acétone (Boutlerow), on a représenté le même alcool pinacolique par les formules $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot(\text{CH}_3)_2$ ou $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$.

L'étude analytique n'en a guère été faite que par M. Couturier. Le chimiste, convaincu par l'étude de l'action de PCl_5 de la valeur de la formule de Boutlerow, a reconnu que l'action de la potasse sur les éthers haloïdes de l'alcool pinacolique donne naissance à deux carbures éthylniques. L'un étant le tétraméthyléthylène $(\text{CH}_3)_2=\text{C}=\text{C}=(\text{CH}_3)_2$, il a supposé que le second devait être $(\text{CH}_3)_3=\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ et il a conclu que l'alcali provoquait l'isomérisation de la formule de l'alcool qu'il jugeait dissymétrique, en la formule symétrique (1).

Il existe cependant une réaction, dans la plupart des cas suffisamment sensible, permettant de décider si l'on a affaire à un composé symétrique ou dissymétrique. Elle est basée sur la production du carbure acétylnique $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ facile à caractériser par le réactif de M. Béhal. Cette transformation se fait quantitativement à partir du pseudobutyl-éthylène $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$; elle se fait très bien aussi à partir de l'hexane correspondant et également, bien que d'une manière moins nette, à l'aide du bromure primaire $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ (2). Nous l'avons réalisée dans

(1) Le pseudobutyléthylène ne s'isomérisé pas lorsqu'on le chauffe en tubes scellés à 150° avec KOH alc.

(2) Cette production de carbure acétylnique, si remarquablement nette à partir du pseudobutyléthylène, l'est moins dans ce cas-ci. Cela s'explique par un fait précis que nous avons mis en lumière : le bromure de pinacone $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}\cdot\text{CBr}\cdot(\text{CH}_3)_2$ et celui de pinacoline $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CH}_3$ donnent tous deux, comme produit accessoire, dans une proportion de 50 0/0 au moins, de la pinacolone.

tous les cas que nous venons de citer ; appliquée aux dérivés de l'alcool pinacolique, elle nous a toujours donné des résultats négatifs.

1° *Déshydratation de l'alcool pinacolique.* — Les trois hexylènes intéressants pour l'histoire de la pinacoline sont : 1° le pseudo-butyléthylène, éb. 41° (dissymétrique) ; 2° le tétraméthyléthylène, éb. vers 70° (symétrique) ; 3° le carbure de Couturier, éb. vers 60° (symétrique).

La déshydratation de l'alcool se fait aisément par l'action de KOH sur son bromure ; si l'on opère avec la potasse aqueuse on obtient principalement le tétraméthyléthylène, avec la potasse sèche c'est principalement le carbure de Couturier qui se forme ; il nous a été impossible d'obtenir l'un à l'exclusion de l'autre.

Nous avons employé concurremment les deux méthodes et opéré sur des masses de produit telles qu'il nous a été possible de recueillir dans certaines opérations isolées 800 à 1000 gr. de carbure. Celui-ci, soigneusement rectifié ne nous a jamais donné la plus légère fraction sous 50° ; en prélevant quelques grammes des premières têtes, les traitant par Br puis KOH, nous n'avons jamais pu constater la formation de carbure acétylénique.

2° *Action du brome sur le bromure de l'alcool pinacolique.* — Elle se fait en présence d'une trace de chlorure d'aluminium et au soleil ; elle a toujours donné un résultat négatif et cela, soit que l'on opère sur le bromure tel quel, soit sur celui ayant subi des attaques successives et presque complètes par KOH.

Au contraire, le produit d'addition de HBr à $(\text{CH}^3)_3\text{C}.\text{CH}=\text{CH}^2$ a toujours donné avec la plus grande netteté la réaction des carbures acétyléniques.

3° *Réduction du bromure de l'alcool pinacolique par le sodium.* — Elle donne naissance à un carbure saturé, éb. 56-57°, qui traité par le brome au soleil puis par KOH ne donne pas de carbure acétylénique.

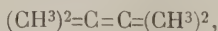
Dans les mêmes conditions la bromhydrine du pseudobutyléthylène donne un carbure bouillant à 50-52° et qui, après traitement convenable, donne la réaction par le nitrate d'argent alcoolique.

4° Il y a identité complète, au point de vue de leurs réactions, entre le bromure de l'alcool pinacolique d'une part, et d'autre part les produits d'addition de HBr au tétraméthyléthylène et au carbure de Couturier.

Ces deux dernières bromhydrines sont donc identiques entre

elles. Et, en effet, pratiquement il est très facile de passer de l'un à l'autre des deux carbures symétriques; la bromhydrine du tétraméthyléthylène traitée par KOH sec donne du carbure de Couturier; la bromhydrine du carbure de Couturier traitée par la potasse aqueuse donne du tétraméthyléthylène.

On remarquera que, à côté du tétraméthyléthylène



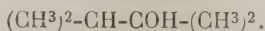
il y a place pour un autre carbure symétrique $(\text{CH}^3)^2.\text{CH}.\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$.

On voit qu'il n'y a pas l'ombre d'une raison expérimentale qui permette d'attribuer à l'alcool pinacolique ou plutôt à son bromure une formule dissymétrique. Il se comporte comme s'il était symétrique.

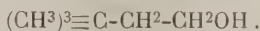
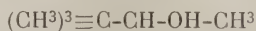
On voit que, en présence de PCl^5 , la pinacoline se comporte rigoureusement comme un composé dissymétrique, tandis que par le sodium elle donne un alcool dont le bromure se comporte comme rigoureusement symétrique.

N° 53. — Sur les alcools pinacoliques; par M. Maurice DELACRE.

L'alcool pinacolique ordinaire, produit de l'hydrogénation de la pinacoline, répond, ainsi qu'on est fondé à l'admettre d'après l'étude analytique, à la formule



A côté de lui, la théorie prévoit d'autres alcools isomériques, notamment



Ceux-ci peuvent être considérés comme des dérivés du pseudobutyléthylène et nous pouvons nous adresser à ce carbure pour nous efforcer de les obtenir.

Le pseudobutyléthylène, privé par le nitrate d'argent du carbure acétylénique qui se forme en même temps que lui, s'additionne HBr en donnant un éther bromhydrique; celui-ci sous l'influence de l'acétate de potasse, donne presque exclusivement du tétraméthyléthylène.

Le carbure éthylénique primitif, capable de donner naissance à un carbure acétylénique, s'est transformé, par son passage à

l'état de bromhydrine, en un carbure symétrique incapable de former un carbure à triple liaison.

On voit que, dans ces conditions $(\text{CH}^3)^3\text{C}.\text{CHBr}.\text{CH}^3$, qui serait le produit normal de la fixation de HBr à $(\text{CH}^3)^3\text{C}.\text{CH}:\text{CH}^2$, se comporte comme $(\text{CH}^3)^2\text{CH}.\text{CBr}(\text{CH}^3)^2$, produit d'addition de HBr au tétraméthyléthylène.

La fixation de HBr au pseudobutyléthylène pur, du fait même de cette pureté peut être considérée comme normale. Elle n'est pas toujours telle. Si au lieu de se servir du carbure pur, on emploie le carbure brut (15 0/0 de carbure acétylénique), on obtient une bromhydrine qui donne par l'acétate dans les conditions de l'expérience précédente, 60 à 80 0/0 d'une acétine correspondant à l'alcool primaire



celui-ci bout avec une fixité remarquable à 141° (1).

Dans ce cas la fixation de l'acide est donc anormale ; il peut être assimilé à ceux étudiés par M. Ipatief et ses collaborateurs (2).

Le nouvel alcool est primaire car il donne par oxydation, non pas de l'acide triméthylacétique (Eb. 164°) mais un acide bouillant très nettement à une température située entre 185 et 190° ; c'est donc $(\text{CH}^3)^3\text{C}.\text{CH}^2\text{COOH}$. Le produit intermédiaire entre celui-ci et l'alcool n'est pas la pinacoline mais un liquide à odeur vive et désagréable bouillant vers 110° .

Le bromure de ce nouvel alcool régénère par l'acétate l'acétine dont l'alcool dérive et cela sans produire de tétraméthyléthylène. Traité par le brome puis KOH , il donne la réaction des carbures acétyléniques ; soumis à l'action de KOH alc. il fournit le pseudobutyléthylène.

Cette étude élucide complètement l'action de HBr sur le pseudobutyléthylène. Fait caractéristique, il ne se forme aucun produit correspondant à la règle de fixation émise par Makownikow. Le seul produit dissymétrique que l'on retrouve est primaire et constitue une anomalie importante à cette règle.

Quant au produit normal de la réaction il n'existe pas, ou plutôt il est représenté par l'isomère tertiaire, la bromhydrine du tétraméthyléthylène.

Notons que le bromure de notre alcool primaire ne donne pas de tétraméthyléthylène, autant que l'on peut en juger d'après de

(1) L'alcool pinacolique ordinaire bout à 122° .

(2) Voir notamment *Bull. Soc. chim.*, 1905 (3), t. 34, p. 1102.

petites quantités, mais du pseudobutyléthylène (1). Vraisemblablement le tétraméthyléthylène que l'on obtient toujours dans l'action de l'acétate sur les bromhydrines du pseudobutyléthylène ne provient pas de l'isomérisation de notre bromure primaire.

La conclusion est que $(\text{CH}^3)^3\text{C}.\text{CHBr}.\text{CH}^3$ représente la constitution virtuelle de la bromhydrine du carbure : sa constitution réelle est $(\text{CH}^3)^2\text{CH}.\text{CBr}.\text{(CH}^3)^2$.

Cette conséquence se trouve concorder remarquablement avec certains faits de l'étude de la pinacoline. A certains égards celle-ci répond à la formule $(\text{CH}^3)^3\text{C}.\text{CO}.\text{CH}^3$; sa réduction devrait donner $(\text{CH}^3)^3\text{C}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}^3$ mais cette formule virtuelle est représentée par la constitution réelle $(\text{CH}^3)^2\text{CH}.\text{C}(\text{OH}).(\text{CH}^3)^2$.

Je crois devoir répéter ici que d'après l'étude approfondie que j'ai faite des réactions du bromure de l'alcool pinacolique, il n'y a pas actuellement l'ombre d'une raison pour lui attribuer une formule dissymétrique.

J'ai cherché à faire un pas de plus dans cette question difficile en opérant concurremment par des méthodes absolument comparables les synthèses des alcools secondaire et tertiaire.

La méthode Grignard appliquée d'une part au bromure d'isopropyle et l'acétone, d'autre part au bromure de butyle tertiaire et l'aldéhyde donne un moyen sûr, qui vaut surtout par la comparaison. Malheureusement les rendements sont déplorables dans les deux cas ; les alcools obtenus contiennent des produits de condensation de l'aldéhyde et de l'acétone.

J'ai remis à plus tard leur identification directe, mais j'ai pu constater que *transformés en bromure ils donnent par les réactions que j'ai utilisées dans l'étude de l'alcool pinacolique, l'un et l'autre, du tétraméthyléthylène.*

N° 54. — Constitution de la pinacone et de la pinacoline ; par Maurice DELACRE.

Tous les chimistes sont d'accord pour attribuer à la pinacone la formule $(\text{CH}^3)^2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}^3)^2$ mais il importe d'examiner brièvement sur quoi sont fondées nos raisons.

Il n'est pas sans opportunité de rappeler ici que c'est principalement l'argument synthétique de Friedel qui a fait autorité. Deux molécules d'acétone se soudant simplement, il est naturel de

actérisé par production de carbure acétylénique.

croire que la réaction se fait dans le sens de la formule précédente.

Cependant j'ai démontré que si, au lieu de distiller simplement le produit brut de l'action du sodium sur l'acétone, on enlève l'alcali de ce dernier par des lavages à l'eau acidulée, *on n'obtient ni pinacone ni pinacoline*. Dans l'opération classique de Friedel, la pinacone a donc une origine tout autre qu'on le supposait jusqu'aujourd'hui; elle provient vraisemblablement de la scission d'un corps dont la constitution nous est inconnue et son origine ne nous fournit aucun argument expérimental permettant de fixer sa constitution.

Analytiquement, la meilleure raison qui ait été fournie pour attribuer à la pinacone sa constitution est la formation du bromure symétrique par HBr concentré. Cependant la réaction n'a pas été étudiée quantitativement, il est même probable qu'elle s'accompagne notamment de la formation d'une certaine quantité de pinacoline.

En réalité, si la formule de la pinacone a le droit de prétendre à l'assentiment des chimistes, elle le doit aujourd'hui plutôt à la théorie qu'à l'expérience, il serait difficile pour le moment de lui en assigner une autre et à vrai dire, si un progrès se réalise dans ce sens, ce sera pour *compléter* seulement la formule que nous adoptons.

Quoiqu'il en soit, à une époque où l'on n'avait pas encore le droit d'être aussi sévère qu'aujourd'hui, on a admis que la pinacone $(\text{CH}_3)_2\text{COHCOH}(\text{CH}_3)_2$ passant à l'état de pinacoline $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{COCH}_3$ subissait l'une de ces transpositions moléculaires restée le type le plus connu de phénomènes ainsi dénommés.

Les arguments que l'on a invoqués pour adopter la constitution dissymétrique de la pinacoline sont trop connus pour qu'il soit nécessaire de les rappeler ici; nous en avons fait ailleurs la critique (1). Disons seulement que pour établir rigoureusement la transposition moléculaire de la pinacoline, il était nécessaire de prouver:

1° Que non seulement la pinacone se comporte comme symétrique, mais surtout qu'elle ne se comporte pas comme dissymétrique;

2° Que non seulement la pinacoline se comporte comme dissymétrique, mais qu'elle ne se comporte pas comme symétrique.

(1) *Recherches sur la notion de l'individualité chimique* (1 vol.. Lamertin, éditeur, Bruxelles).

Cette argumentation nous paraît, encore aujourd'hui impossible à établir expérimentalement et nous avons le droit de dire que le fait de la transposition n'est donc pas prouvé.

Cela est si vrai que Friedel et Boutlerow, tous deux trop absolus, se sont mépris sur le sens du phénomène.

Friedel avait méconnu le caractère dissymétrique des dérivés chlorés de la pinacoline; il nous sera permis de dire que, immédiatement avant les travaux de M. Couturier son élève, il considérait encore comme une erreur expérimentale que les dérivés halogénés de la pinacoline pussent être différents de ceux de la pinacone.

Boutlerow de son côté avait méconnu le caractère symétrique de l'alcool ou plutôt ne s'était jamais occupé de cette question; il *devait* être dissymétrique (1). M. Couturier a apporté le premier argument expérimental pour redresser cette erreur, mais il n'a pas donné à son expérience sa véritable signification.

Où est donc cette « transposition moléculaire » de la pinacoline dont on a tant parlé? Sans faire la critique des idées admises sur ce point, plusieurs chimistes ont trouvé bon d'admettre en manière de principe que le complexe $(\text{CH}_3)^3\text{-CC-CH}_3$ est plus stable que $(\text{CH}_3)^2\text{-C-C(CH}_3)_2$.

Etablissons où dans la série de la pinacoline, nous pouvons constater un changement total de structure. C'est la question primordiale.

Il y a deux exemples caractéristiques. A notre avis, le cas le plus net se rencontre dans la transformation du pseudobutyléthylène (composé agissant comme dissymétrique et pas comme symétrique) en tétraméthyléthylène (composé agissant comme symétrique et pas comme dissymétrique).

Comme second exemple de transformation, nous pouvons prendre *tous* les cycles qui contiennent la pinacoline et l'alcool pinacolique; citons seulement l'exemple suivant: bromure de pinacone (symétrique et non dissymétrique) pinacoline, chlorure de Favorski (dissymétrique et non symétrique).

Voilà le fait de la transposition bien prouvé. Quant à savoir où exactement ce renversement de la constitution se fait, la question est toujours plus délicate puisque notre esprit peut considérer

(1) Il serait intéressant de relever les contradictions auxquelles ont donné lieu, dans l'école russe, les synthèses des alcools pinacoliques secondaire et tertiaire.

comme directes des réactions qui ne sont peut-être qu'une série de phénomènes entre lesquels nous serons peut-être amenés un jour à distinguer.

Quoiqu'il en soit, il paraît actuellement logique d'admettre que dans les deux cycles que nous venons de citer, c'est au point bromure de l'alcool dans le 1^{er} et au point pinacoline dans le 2^e que se fait la transformation.

Dans le 1^{er} cas, nous pouvons revenir facilement du tétraméthyléthylène au pseudobutyléthylène en transformant le tétraméthyléthylène en bibromure, celui-ci en pinacoline, de là nous arriverons au pseudobutyléthylène.

Dans le 2^e cas, nous pouvons repasser directement du chlorure de Favorski, ou plutôt du bromure correspondant à la pinacoline et de là à l'alcool puis au tétraméthyléthylène.

Lorsque la pinacoline ou son alcool se trouvent dans un cycle, nous pouvons toujours nous orienter à volonté du côté symétrique ou du côté dissymétrique. N'est-il pas logique d'admettre que la pinacoline est au carrefour de deux chemins qui conduisent aux dérivés symétriques et dissymétriques, et que, par conséquent, sa véritable constitution tient des deux formules qui représentent isolément le type symétrique et le type dissymétrique ?



La synthèse donne raison à cette représentation :

1^o Il est vrai que la pinacoline se fait par l'action de l'acide sulfurique sur la pinacone (composé symétrique), mais elle se prépare aussi par l'action du chlorure d'acétyle sur le zinc méthyle ;

2^o Il est vrai que la pinacoline s'obtient par KOH sur le bromure de pinacoline $(\text{CH}_3)^3-\text{C}.\text{CBr}^2\text{CH}_3$ combinaison dissymétrique mais elle se prépare aussi par l'emploi du même réactif et dans les mêmes conditions sur le bromure de pinacone $(\text{CH}_3)^2.\text{CBrCBr}(\text{CH}_3)^2$.

Cependant nous avons vu que l'alcool virtuellement dissymétrique se comportait comme réellement symétrique. Sa synthèse au moyen du bromure de triméthylcarbinol pourrait faire croire que la pinacoline $(\text{CH}_3)^3-\text{C}-\text{COCH}_3$ donnerait un alcool virtuellement secondaire mais qui par transposition deviendrait tertiaire. L'alcool secondaire, bien que susceptible d'exister réellement se transformerait par suite de l'une, quelconque des conditions de l'expérience en alcool tertiaire.

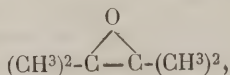
Dans des recherches de ce genre il n'est évidemment pas pos-

sible de prétendre qu'aucune condition ne nous a échappé et tout ce que nous pouvons dire c'est que dans les conditions où nous avons opéré et avec les réactifs que nous avons utilisés, les alcools secondaires et tertiaires sont représentés par une seule formule.

Mais raisonnons un instant comme si les bromures devaient correspondre aux alcools et les représenter fidèlement.

Admettons l'hypothèse de la formule cétonique. La transposition moléculaire de l'alcool de dissymétrique en symétrique est insoutenable car notre alcool régénère par oxydation la pinacoline susceptible d'agir quantitativement comme dissymétrique.

Il n'est donc pas possible de maintenir la formule cétonique sans faire en même temps deux hypothèses qui semblent bien près d'être contradictoires puisque par des raisons mystérieuses $(\text{CH}_3)^3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ comme tel serait plus stable que



tandis que pour l'alcool $(\text{CH}_3)^2\text{-CH-COH}(\text{CH}_3)^2$ serait plus stable que $(\text{CH}_3)^3\text{-C} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Nous resterons au-dessous de la vérité en disant que cette interprétation est absolument injustifiable actuellement et la formule cétonique est incapable de nous guider dans l'étude de la pinacoline.

Essayons si la formule oxyde aura plus de succès, et adoptons la pour un instant. La pinacoline traitée par PCl^5 donne le chlorure de Favorski; en employant PBr^5 on obtient parallèlement $(\text{CH}_3)^3\equiv\text{C} \cdot \text{CBr}^2 \cdot \text{CH}_3$. Ceci est en contradiction avec notre hypothèse mais nous pouvons supposer arbitrairement qu'il y a eu transposition de $(\text{CH}_3)^2\text{-CBr} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)^2$ en bromure dissymétrique. Cette supposition n'est pas admissible car le bromure symétrique existe (Baeyer-Thiele) et qu'il se distingue du précédent. Le fait est que le bromure dissymétrique donne du carbure acétylénique tandis que le bromure symétrique n'en fournit pas. Cependant tous deux régénèrent dans les mêmes conditions de la pinacoline et ce fait seul nous semble en contradiction absolue avec l'hypothèse de la formule symétrique. En effet $(\text{CH}_3)^3\equiv\text{C} \cdot \text{CBr}^2\text{CH}_3$ revient à la pinacoline qui est dans notre hypothèse l'oxyde subissant ainsi une transposition moléculaire inverse, ce qui est contraire à la notion même de la transposition.

En réalité la formule oxyde et la formule cétonique, toutes deux

isolément, sont incapables de nous guider dans l'étude de la pinacoline.

Dans cette note et les deux qui précèdent, nous avons essayé de faire ressortir les résultats actuels des recherches que nous poursuivons sur l'isomérisation de la pinacoline dans l'espoir d'arriver à relier les phénomènes épars attribués souvent aux transpositions moléculaires et à les rattacher à une cause.

On peut voir que nous ne sommes pas au bout de nos peines. Le fait de la transposition, nous croyons l'avoir établi d'une manière indiscutable (pseudobutyléthylène, bromhydrine, tétraméthyléthylène) ; c'était il est vrai le point fondamental ; mais il importe actuellement de chercher à resserrer les limites entre lesquelles se fait le changement de structure de façon à en scruter, si possible, la cause.

Dans ce résumé, nous avons dû souvent invoquer des résultats sans en donner ni preuves ni chiffres ; ceux-ci se trouvent avec force détails dans les deux mémoires que nous avons publiés sur cette question ; ils relatent des expériences nombreuses au cours desquelles il nous est passé par les mains environ 450 kilogr. de pinacone brute.

N° 55. — Sur la déshydratation des éthers β -alcoyloxypivaliques (IV) ; par M. A. COURTOT.

*Déshydratation du méthylphényloxypivalate d'éthyle.
Acide diméthylphénylvinylacétique.*

Préparation du méthylphényloxypivalate d'éthyle. — Nous avons préparé cet éther-alcool en condensant l'acétophénone avec le bromisobutyrate d'éthyle en présence de zinc. De premiers essais faits en nous servant de benzène comme dissolvant, nous ont montré que, dans la réaction ainsi effectuée, il se forme beaucoup d'isobutyrate d'éthyle, une certaine quantité d'acétophénone passe à l'état de dypnone et le rendement en éther alcool atteint seulement 25 0/0. Après quelques tâtonnements nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant : à un mélange de 65 gr. d'acétophénone, 40 gr. de zinc et 50 gr. d'éther ordinaire absolu, on ajoute par fractions 100 gr. de bromisobutyrate d'éthyle dissous dans 150 gr. d'éther absolu. On chauffe ensuite 3 heures au bain-marie pour achever la réaction et on en traite le produit à la manière ordinaire. Toutefois les lavages doivent être particulière-

ment complets de façon à éliminer toute trace de zinc ou d'acide sulfurique qui, à la distillation, amènerait la décomposition de l'éther-alcool. De plus la distillation doit être menée aussi rapidement que possible et ne jamais porter sur plus de 25 à 30 gr. à la fois. Dans ces conditions on n'a, après rectification, que de petites quantités d'isobutyrate d'éthyle, d'acétophénone et de dyppone; le méthylphényloxy-pivalate d'éthyle passe à 154° sous 10 mm. et le rendement atteint environ 50 0/0.

Dyppone
$$\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CH}=\overset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-C}^6\text{H}_5$$
. — Cette cétone non saturée avait déjà été obtenue par M. Delacre (1).

Elle provient dans l'opération précédente de la crotonisation de l'acétophénone.

C'est un liquide visqueux qui bout à 202° sous 10 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1521; CO², 0^{gr},4814; H²O, 0^{gr},0871; C 0/0, 86.32; H, 6.40 — calculé pour C¹⁶H¹⁴O : C 0/0, 86.48; H, 6.30.

Semicarbazone de la dyppone
$$\text{NH}_2\text{-CO-NH-N}=\overset{\text{C}^6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-CH}=\overset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-C}^6\text{H}_5$$
.

— On l'obtient par action du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de soude sur la dyppone en solution dans l'alcool.

C'est un corps solide, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, qui, recristallisé dans le benzène, fond à 151°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1340; N, 17^{cc},8 (20°, 728^{mm},7), N 0/0, 14.84 — calculé pour C¹⁷H¹⁷ON³ : N 0/0, 15.06.

Méthylphényloxy-pivalate d'éthyle
$$\text{C}^6\text{H}_5 > \text{COH}-\overset{\text{CH}^3}{\underset{\text{CH}^3}{| \text{C} |}}\text{-CO}^2\text{-C}^2\text{H}_5$$
. —

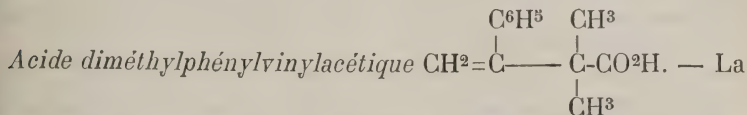
On l'obtient à l'état de pureté par rectification du produit de condensation de l'acétophénone avec le bromoisobutyrate d'éthyle.

C'est un liquide sirupeux qui bout à 154° sous 10 mm. Nous avons essayé de le saponifier par la potasse alcoolique étendu à 0°, mais dans ces conditions l'acide alcool formé est complètement détruit et on obtient uniquement de l'acétophénone et de l'acide isobutyrique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1797; CO², 0^{gr},4698; H²O, 0^{gr},1356 C 0/0, 71.29; H, 8.44 — calculé pour C¹⁴H²⁰O³ : C 0/0, 71.19 H, 8.47.

(1) DELACRE, *Comptes rendus*, 1900, t. 2, p. 256.

Déshydratation du méthylphényloxyphosphate d'éthyle. — La déshydratation du méthylphényloxyphosphate d'éthyle par l'anhydride phosphorique donne l'éther non saturé dans d'excellentes conditions de rendement; toutefois cette opération s'effectue beaucoup plus simplement en distillant dans un mauvais vid : une assez grande quantité d'éther-alcool. La déshydratation est ainsi presque complète et un fractionnement permet de séparer l'éther non saturé qui bout à 132° sous 10 mm. de l'éther-alcool non décomposé.



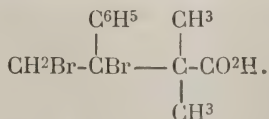
saponification de l'éther non saturé a été faite au moyen de la potasse alcoolique et exige pour être complète 3 à 4 heures de chauffage au bain-marie. L'acide est mis en liberté de son sel de potassium par l'acide sulfurique étendu et il faut avoir soin d'éliminer ensuite par lavage à l'eau, toute trace d'acide minéral.

De même, il ne faut faire porter la distillation de l'acide que sur 20 à 30 gr. à la fois et n'effectuer cette opération que sous quelques millimètres de pression, car si on n'observe point ces précautions l'acide se décompose en anhydride carbonique et triméthylphényléthylène ainsi que nous le verrons plus loin.

L'acide diméthylphénylvinylacétique est un liquide sirupeux qui bout, sans décomposition appréciable, à 167° sous 8 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1891; CO², 0^{gr}, 5250; H²O, 0^{gr}, 1260; C 0/0, 75.70; H, 5.45 — calculé pour C¹²H¹⁴O² : C 0/0, 75.79; H, 7.37.

Acide α-diméthyl-β-phényl-γ-dibromobutyrique



— On l'obtient par action du brome en solution sulfocarbonique sur l'acide non saturé refroidi à 0°.

La fixation est lente, lorsqu'elle est terminée on chasse le dissolvant et fait recristalliser dans le benzène; on obtient ainsi des cristaux brillants qui, débarrassés du benzène qu'ils retiennent en les mettant dans le vide sec, fondent à 165° en se décomposant.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 4020; AgBr, 0^{gr}, 4299; Br 0/0, 45.50 — calculé pour C¹²H¹⁴O²Br² : Br 0/0, 45.71.

Diméthylphénylvinylacétate de potassium (anhydre). — Nous l'avons obtenu en neutralisant exactement par la potasse l'acide non saturé; le sel de potassium étant fort soluble dans l'eau nous l'avons évaporé à sec et fait recristalliser dans l'alcool.

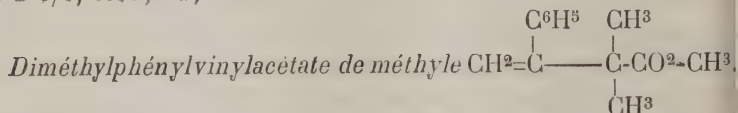
Analyse. — Subst., 0^{gr},5142; K²SO⁴, 0^{gr},1977; K 0/0, 17.27 — calculé pour C¹²H¹³O²K, K 0/0, 17.17.

Diméthylphénylvinylacétate de calcium (+ 2H²O). — Ce sel résulte de l'action du carbonate de calcium sur l'acide non saturé, il cristallise dans l'eau avec 2 mol. d'eau de cristallisation sous forme d'aiguilles.

Analyse. — Subst., 0^{gr},5396 perte à 120° 0^{gr},0432; CaSO⁴, 0^{gr},1622; H²O 0/0, 8.00; Ca, 8.86 — calculé pour C²⁴H²⁶O⁴Ca, 2H²O: H²O 0/0, 7.93; Ca, 8.84.

Diméthylphénylvinylacétate de plomb (+ 2H²O). — Obtenu par réaction du carbonate de plomb sur l'acide non saturé, ce sel cristallise dans l'eau en belles aiguilles qui retiennent 2 mol. d'eau de cristallisation.

Analyse. — Subst., 0^{gr},6531, perte à 120° 0^{gr},0382; PbSO⁴, 0^{gr},3171; H²O 0/0, 5.85; Pb, 33.16 — calculé pour C²⁴H²⁶O⁴Pb, 2H²O: H²O 0/0, 5.80; Pb, 33.33.



— Nous l'avons préparé en étherifiant l'acide diméthylphénylvinylacétique par le méthanol en présence d'acide sulfurique.

C'est un liquide peu odorant qui bout à 133° sous 19 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1794; CO², 0^{gr},5013; H²O, 0^{gr},1265; C 0/0, 76.21; H, 7.89 — calculé pour C¹³H¹⁶O² : C 0/0, 76.47; H, 7.84.

Diméthylphénylvinylacétate d'éthyle. — La rectification du produit de déshydratation du méthylphényloxyphalate d'éthyle permet d'obtenir cet éther à l'état de pureté.

C'est un liquide peu odorant qui bout à 132° sous 10 mm.

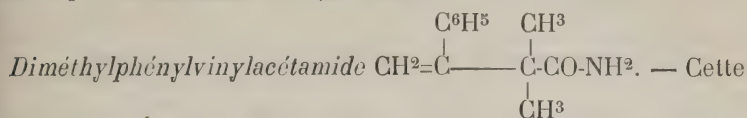
Analyse. — Subst., 0^{gr},1723; CO², 0^{gr},4853; H²O, 0^{gr},1289; C 0/0, 76.82; H, 8.37 — calculé pour C¹⁴H¹⁸O² : C 0/0, 77.06; H, 8.26.

Chlorure de diméthylphénylvinylacétyle. — On l'obtient par action du trichlorure de phosphore sur l'acide non saturé.

C'est un liquide peu mobile, à odeur désagréable, légèrement

coloré en jaune par une trace d'impureté dont nous n'avons pu le débarrasser, qui bout à 130° sous 13 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3521; AgCl, 0^{gr},1524; Cl 0/0, 10.70 — calculé pour C¹²H¹³OCl : Cl 0/0, 10.68.



amide a été préparée en saturant de gaz ammoniac sec du chlorure de diméthylphénylvinylacétyle dissous dans l'éther absolu.

Recristallisée dans l'éther, cet amide donne des cristaux lamellaires fusibles à 118°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2300; N, 13^{cc},7 (13°, 730^{mm}), N 0/0, 6.82 — calculé pour C¹²H¹³ON : N 0/0, 6.79.

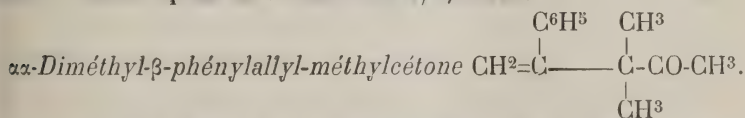
Diméthylphénylvinylacétanilide. — On l'obtient par action du chlorure d'acide sur l'aniline en solution étherée.

Très soluble dans l'éther, cette anilide recristallise dans l'alcool en aiguilles f. à 85°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3273; N, 15^{cc},1 (12°, 727^{mm},5), N 0/0, 5.29 — calculé pour C¹⁸H¹⁹ON : N 0/0, 5.28.

Diméthylphénylvinylacétylphénylhydrazide. — On la prépare par action du chlorure d'acide sur la phénylhydrazine étendue l'éther. C'est un corps solide insoluble dans l'éther, qui recristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 159°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2100; N, 18^{cc},2 (11°, 729^{mm},5), N 0/0, 10.00 — calculé pour C¹⁸H²⁰ON² : N 0/0, 10.00.



— Nous avons préparé cette cétone non saturée par action du chlorure de diméthylphénylvinylacétyle sur le zinc-méthyle.

C'est un liquide à odeur agréable et pénétrante qui bout à 123° sous 10 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1293; CO², 0^{gr},3930; H²O, 0^{gr},0996; C 0/0, 82.89; H, 8.62 — calculé pour C¹³H¹⁶O : C 0/0, 82.98; H, 8.51.

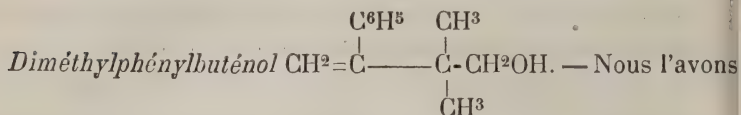
Diméthylphénylallylméthylcétone semicarbazone. — Ce dérivé s'obtient par action de la cétone non saturée sur le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude en solution alcoolique.

Peu soluble dans l'éther, insoluble dans le benzène, ce corps

recristallise dans l'alcool en beaux cristaux brillants fusibles à 192°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1284; N, 18^{cc},9 (11°, 741^{mm},4), N 0/0, 17.22 — calculé pour C¹⁴H¹⁹ON³ : N 0/0, 17.14.

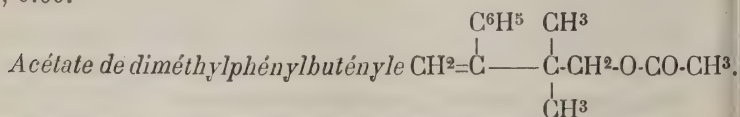
Réduction de l'acide diméthylphénylvinylacétique.



obtenu en réduisant par le sodium le diméthylphénylvinylacétate d'éthyle.

La vapeur d'eau n'entraîne pas cet alcool que l'on extrait à l'éther. C'est un liquide sirupeux, à odeur douce, qui bout à 141° sous 17 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1800; CO², 0^{gr},5396; H²O, 0^{gr},1471; C 0/0, 81.76; H, 9.14 — calculé pour C¹²H¹⁶O² : C 0/0, 81.82; H, 9.09.



— Cet éther résulte de l'action de l'anhydride acétique sur l'alcool primaire.

C'est un liquide à odeur agréable qui bout à 145° sous 15 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2003; CO², 0^{gr},5645; H²O, 0^{gr},1483; C 0/0, 76.86; H, 8.28 — calculé pour C¹⁴H¹⁸O² : C 0/0, 77.06; H, 8.26.

(Institut chimique de Nancy.)

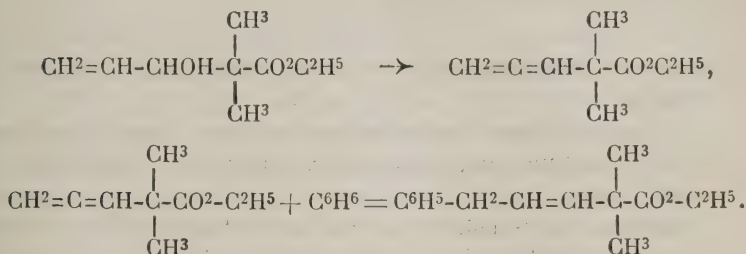
N° 56. — Déshydratations anormales d'éthers alcoyloxy-pivaliques I; par MM. E. E. BLAISE et A. COURTOT.

Comme l'a montré l'un de nous, dans plusieurs notes antérieures (1), la déshydratation des éthers β-alcoyloxy-pivaliques fournit les éthers non saturés βγ correspondants, dans tous les cas où la déshydratation normale est possible. Deux cas étaient en outre particulièrement intéressants à étudier : celui où le carbone γ fait déjà partie d'une liaison éthylénique, et celui où ce même carbone ne possédant plus d'hydrogène, toute déshydratation normale

(1) A. COURTOT, *Bull. Soc. chim.*, t. 35.

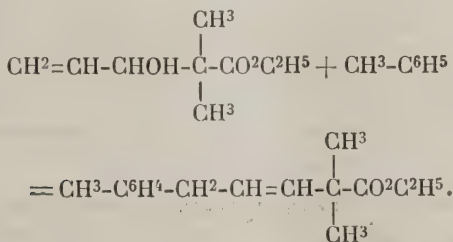
devient impossible. Dans ces deux cas, on observe, soit des réactions anormales, soit des transpositions moléculaires.

Nous nous occuperons d'abord du vinyloxyphosphate d'éthyle : cet éther, soumis à l'action de l'anhydride phosphorique en présence de benzène se déshydrate en $\beta\gamma$ et donne dans la première phase de la réaction un éther allénique ; celui-ci fixe alors immédiatement une molécule de benzène sur la double liaison $\gamma\delta$, le groupement nucléon se fixant en δ , de sorte que le produit final de la réaction est le diméthylbenzylvinylacétate d'éthyle.



Nous avons vérifié que la présence du noyau benzénique dans l'éther non saturé obtenu provient bien de la fixation directe du benzène sur la liaison éthylénique en faisant réagir l'anhydride phosphorique sur l'éther-alcool au sein du toluène.

La réaction s'effectue également bien et ce deuxième carbure se fixe à la fois en para et en ortho.



Ce phénomène de fixation directe de carbure cyclique sur liaison éthylénique est fort intéressant.

A notre connaissance, il n'a été observé qu'une seule fois par M. E.-P. Kohler (1) qui parvint à fixer directement le benzène sur la benzalacétophénone en présence d'acide sulfurique concentré.

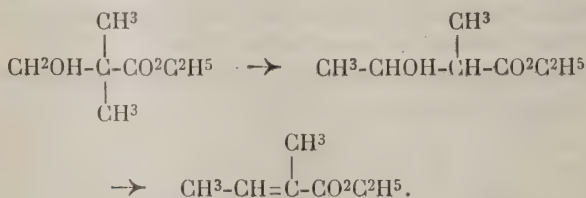
Nous avons essayé d'obtenir l'éther allénique, produit intermé-

(1) E. P. KOHLER, *Am. chem. Journ.*, t. 31, p. 643.

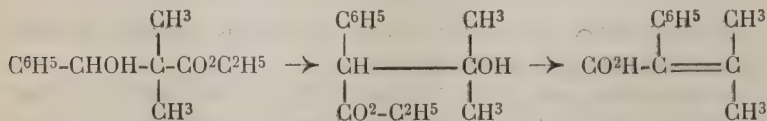
diaire de la réaction, en opérant la déshydratation au sein d'un dissolvant incapable de réagir lui-même, en l'espèce le chloroforme. Nous n'avons pu parvenir au résultat désiré, l'éther alléniquesedétruisant entièrement pendant l'opération.

D'autre part, il existe un certain nombre d'acides-alcools β qui, en vertu de leur formule de constitution, ne peuvent se déshydrater ni en $\alpha\beta$ ni en $\beta\gamma$; ce sont tout d'abord l'acide oxypivalique lui-même, puis ses dérivés mono et diphenylés. Sous l'action de l'anhydride phosphorique les éthers de ces acides se transposent et donnent des éthers non saturés $\alpha\beta$.

La déshydratation de l'acide oxypivalique a fait l'objet d'une étude approfondie de l'un de nous en collaboration avec L. Marcilly (1). En faisant réagir sur cet acide-alcool l'acide sulfurique et la chaleur on observe la formation d'un corps à molécule complexe, un hémipoly lactide. L'action de l'anhydride phosphorique sur l'oxypivalate d'éthyle est tout autre; il y a transposition entre l'un des groupements méthyl α et un atome d'hydrogène β et l' $\alpha\beta$ diméthylhydracrylate d'éthyle formé se déshydrate en $\alpha\beta$ en donnant du tiglate d'éthyle mélangé d'un peu de son stéréoisomère, l'angélate d'éthyle.



La déshydratation du phényloxy pivalate d'éthyle donne lieu à une transposition fort curieuse. Sous l'action de l'anhydride phosphorique il y a migration simultanée du carboxyle et de l'oxyhydrile, formation du diméthyltropate d'éthyle et finalement de diméthyltropate d'éthyle.



Cette migration de carboxyle qui s'effectue dans le cas particulier à l'état de carboxéthyle est fort curieuse; à notre connaissance, elle est observée pour la première fois dans une molécule

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 308.

synthétique. Depuis assez longtemps déjà on avait observé des cas de transpositions de radicaux alcoyles ; la transposition pinacolique est un exemple classique de migration d'un groupement méthyle. Les travaux plus récents de M. Tiffeneau (1) ont montré que le radical phényle peut aussi se transposer facilement dans les iodhydrines du phényléthylène et de ses dérivés. Certains corps naturels à molécule complexe semblaient présenter des cas de migration de carboxyle ; c'est ainsi que le mécanisme de la préparation de l'acide isolauronolique à partir de l'acide camphorique est à peu près inexplicable si l'on n'admet cette migration. La transposition observée dans le phényloxy-pivalate d'éthyle vient justifier les hypothèses faites et elle est à ce titre fort intéressante.

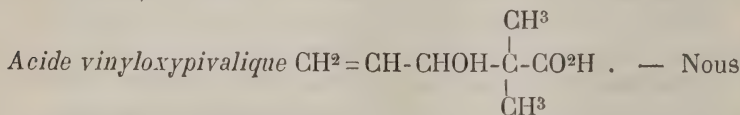
Une réaction également curieuse eût été la déshydratation du diphényloxy-pivalate d'éthyle. Malheureusement la préparation de cet éther alcool, préparation que nous avons tentée de différentes manières, se fait avec des rendements tellement infimes que nous avons dû renoncer à l'obtenir en quantité suffisante pour l'étudier.

Déshydratation du vinyloxy-pivalate d'éthyle.

Préparation du vinyloxy-pivalate d'éthyle. — La condensation de l'acroléine avec le bromisobutyrate d'éthyle est une opération délicate non seulement à cause de l'odeur particulièrement suffocante et désagréable de cette aldéhyde, mais surtout à cause de sa facile polymérisation. Pour éviter, autant que possible, cette destruction de l'aldéhyde, nous avons fait des essais de condensation en nous servant d'éther ordinaire comme dissolvant afin que la réaction soit obligée de s'effectuer à température peu élevée ; l'expérience nous a montré que dans ces conditions le bromisobutyrate d'éthyle et l'acroléine réagissent lentement et la majeure partie de l'aldéhyde se polymérise. Après un certain nombre d'essais nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant : dans un ballon surmonté d'un réfrigérant puissant on met 100 gr. de zinc en planures, 50 gr. de benzène sec et une certaine quantité de couple zinc-cuivre, préalablement amorcé, ou de zinc provenant d'une opération précédente ; après avoir ajouté 25 à 30 gr. de bromisobutyrate d'éthyle, on chauffe la masse à l'ébullition du benzène, puis on ajoute 10 gr. d'acroléine. Dans ces conditions la réaction est immédiate et brutale, lorsqu'elle se calme, on ajoute successivement par fractions du benzène, du bromisobutyrate

(1) M. TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 642.

d'éthyle et de l'acroléine, l'éther bromé étant toujours maintenu en excès par rapport à l'aldéhyde, jusqu'à ce qu'on ait employé en tout 200 gr. de benzène, 70 gr. d'acroléine et 200 gr. de bromisobutyrate d'éthyle; on termine la réaction en chauffant un quart d'heure au bain-marie. Après avoir traité le dérivé organo-métallique selon le mode opératoire ordinaire, on distille dans le vide; on recueille d'abord du bromisobutyrate d'éthyle puis le vinyloxy-pivalate d'éthyle qui bout vers 106° sous 19 mm., enfin la température s'élève, la masse commence à se décomposer et il reste dans le ballon une assez grande quantité de produits goudronneux. Le rendement de l'opération en vinyloxy-pivalate d'éthyle est d'environ 40 0/0.



l'avons obtenu en saponifiant son éther par la potasse alcoolique; l'acide est mis en liberté de son sel de potassium au moyen d'acide sulfurique étendu et extrait à l'éther.

L'acide vinyloxy-pivalique est un liquide très visqueux, qui distille sans décomposition dans le vide à 159° sous 23 mm. Il fixe facilement deux atomes de brome, mais l'acide dibromé, ainsi obtenu, se présente sous forme d'une masse gommeuse incristallisable.

Analyse.—Subst., 0^{gr}, 2016; CO², 0^{gr}, 4309; H²O, 0^{gr}, 1542; C, 0/0, 58.30, H, 8.55 — calculé pour C⁷H¹²O³: C, 0/0 58.34; H, 8.33.

Vinyloxy-pivalate de calcium (+ 3H²O). — Le vinyloxy-pivalate de calcium résulte de l'action du carbonate de calcium sur l'acide vinyloxy-pivalique. Ce sel, peu soluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles avec 3 molécules d'eau de cristallisation.

Le dosage de cette eau de cristallisation n'a pu être fait en mesurant la perte de poids par chauffage à l'étuve, car à 130° le sel retient encore de l'eau et commence déjà à s'altérer.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 8325; CaSO⁴, 0^{gr}, 3295; Ca 0/0, 11.66 — calculé pour C¹⁴H²²O⁶Ca, 3H²O: Ca 0/0, 11.49.

Vinyloxy-pivalate de baryum (+ 5H²O). — Nous l'avons préparé par action du carbonate de baryum sur l'acide vinyloxy-pivalique. Ce sel cristallise dans l'alcool en petits cristaux blancs avec 5 molécules d'eau qui, comme pour le sel de calcium, n'ont pu être dosées directement.

Analyse. — Subst., 0^{gr}5903 ; BaSO⁴, 0^{gr}2851 ; Ba 0/0, 28.43 — calculé pour C¹⁴H²²O⁶Ba, 5H²O : Ba 0/0, 28.46.



Vinyloxy-pivalate d'éthyle CH²=CH-CHOH- $\overset{\text{CH}^3}{\underset{\text{CH}^3}{\text{C}}}$ -CO²-C²H⁵. — La

réaction du produit brut de condensation de l'acroléine avec le bromisobutyrate d'éthyle permet d'obtenir le vinyloxy-pivalate d'éthyle à l'état de pureté.

Cet éther est un liquide visqueux qui bout à 106° sous 19 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr}2547 ; CO², 0^{gr}5645 ; H²O, 0^{gr}2078 ; C 0/0, 62.61 ; H, 9.46 — calculé pour C⁹H¹⁶O³ : C 0/0, 62.79 ; H, 9.30.



Phényluréthane vinyloxy-pivalique CH²=CH-CH- $\overset{\text{CH}^3}{\underset{\text{C}^6\text{H}^5\text{-NH-CO-O}}{\text{C}}}$ -CO²H. —

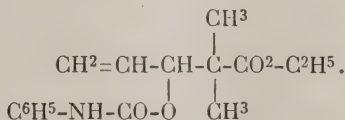
Cette phényluréthane s'obtient par réaction de l'isocyanate de phényle sur l'acide vinyloxy-pivalique.

Au bout de quelques jours on la sépare de la diphenylurée formée en la dissolvant dans le bicarbonate de potasse, puis on la remet en liberté par l'acide sulfurique.

C'est un corps solide blanc, soluble dans tous les dissolvants usuels, qui recristallise dans un mélange de benzène et de pétrole 20-40 en aiguilles fusibles à 90-95°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}4225 ; N, 20^{cc}., (20° 728^{mm}, 7 ; N 0/0, 5.29 — calculé pour C¹⁴H¹⁷O⁴N : N 0/0, 5.32.

Phényluréthane du vinyloxy-pivalate d'éthyle



— La réaction de l'isocyanate de phényle sur le vinyloxy-pivalate d'éthyle est très lente à la température ordinaire et exige environ deux mois pour être complète. Au bout de ce temps le tout s'est pris en masse, que l'on lave avec un peu de pétrole 20-40 froid et fait recristalliser dans le pétrole 40-60.

Cette phényluréthane se présente sous forme de petits cristaux très durs, fusibles à 66°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}4247 ; N, 18^{cc}., 5 (15° 723^{mm}, 6) ; N 0/0, 4.91 — calculé pour C¹⁶H²¹O⁴N : N 0/0, 4.81.

Déshydratation du vinyloxy-pivalate d'éthyle en présence de benzène. — Dans un ballon contenant 30 gr. d'anhydride phosphorique et 50 gr. de benzène, on verse en plusieurs fractions 50 gr. de vinyloxy-pivalate d'éthyle ; la masse s'échauffe considérablement et vire rapidement au rouge brun, puis au noir. On distille ensuite au bain d'huile en élevant rapidement la température de ce bain ; le benzène distille d'abord et lorsque la température de l'huile atteint 200° on fait le vide dans l'appareil au moyen d'une puissante trompe à eau. Il se dégage d'abord quelques litres de gaz que nous avons recueillis à leur sortie de la trompe ; à l'analyse, ce gaz a été reconnu être composé d'un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'éthylène, carbure qui provient sans doute de la saponification partielle de l'éther par l'acide phosphorique.

Bientôt le dégagement gazeux cesse, la distillation recommence et l'on recueille environ 25 grammes d'un liquide épais fortement coloré en jaune et fluorescent.

Ce liquide est un mélange de carbures et d'éthers-sels ; la rectification ne nous permettant pas d'en séparer des fractions bouillant bien, nous avons saponifié le tout par la potasse alcoolique et nous avons lavé la solution alcaline à l'éther. Les carbures que nous avons ainsi obtenus ont fort mal bouilli et nous en avons abandonné l'étude. Quant à la solution alcaline, acidifiée par l'acide sulfurique, elle nous a donné un acide visqueux, qui a été distillé dans le vide ; il passe d'abord une petite quantité d'un produit qui cristallise et qui est de l'acide tétraméthylsuccinique. La presque totalité du produit passe ensuite à 197° sous 21 mm. et se présente sous forme d'un liquide visqueux et coloré en jaune ; c'est de l'acide diméthylbenzylvinylacétique légèrement impur.

La petite quantité d'acide tétraméthylsuccinique que nous avons obtenue dans cette réaction provient du tétraméthylsuccinate d'éthyle qui se trouvait dans le vinyloxy-pivalate d'éthyle impur que nous avons employé, tétraméthylsuccinate dont la formation dans la condensation du bromoisobutyrate d'éthyle est facile à concevoir. L'acide tétraméthylsuccinique obtenu a été caractérisé au moyen de son anhydride.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1861 ; CO², 0^{gr},3769 ; H²O, 0^{gr},1305 ; C 0/0, 55.23 ; H, 7.84 — calculé pour C⁸H¹⁴O⁴ : C 0/0, 55.17 ; H, 8.05.

Le rendement de la déshydratation du vinyloxy-pivalate d'éthyle, en acide non saturé, est très mauvais et oscille entre 10 et 15 0/0.

Déshydratation du vinyloxy-pivalate d'éthyle en présence de toluène. — Nous avons effectué la déshydratation du vinyloxy-pivalate d'éthyle par l'anhydride phosphorique en présence de toluène exactement de la même façon que celle en présence de benzène.

Le procédé de purification par saponification des éthers a également été employé et l'on obtient un produit acide, bouillant à 199° sous 16 mm. et qui est constitué d'un mélange d'acide ortho et para xylylvinyl-diméthylacétique.

Déshydratation du vinyloxy-pivalate d'éthyle en présence de chloroforme. — Cette déshydratation a été conduite exactement comme les précédentes. Lorsque l'on chauffe au bain d'huile le mélange de vinyloxy-pivalate d'éthyle d'anhydride phosphorique et de chloroforme, le dissolvant distille d'abord, puis il se produit un dégagement gazeux intense, la masse se décompose presque entièrement et on ne recueille que quelques gouttes d'un liquide que nous n'avons pu étudier.

Constitution de l'acide diméthylbenzylvinylacétique. — Nous avons établi la constitution de cet acide par oxydation permanganique de la façon suivante : l'acide, dissous dans un peu de bicarbonate de potasse, a été additionné de permanganate de potasse en solution à 5 0/0, en maintenant la température vers 40° et en ajoutant de l'oxydant jusqu'à persistance de la teinte violette ; la quantité de permanganate de potasse que l'on a ainsi employée correspond environ à 4 atomes d'oxygène. L'oxydation terminée, on a soumis la masse à un entraînement à la vapeur d'eau ; l'eau condensée n'a absolument rien entraîné, ce qui montre qu'il ne s'est pas formé de produits neutres. La solution alcaline a été essorée, puis fortement concentrée et acidulée à l'acide chlorhydrique, enfin soumise à un entraînement à la vapeur d'eau. Dans l'eau condensée, nous n'avons point trouvé d'acide formique, mais seulement un peu d'acide isobutyrique provenant de la décomposition d'acide diméthylmalonique et une certaine quantité d'un acide fusible à 121°, qui est de l'acide benzoïque. Après ce deuxième entraînement, à la vapeur d'eau, la solution aqueuse restée dans le ballon contient une couche d'une huile épaisse que l'on sépare ; on épuise ensuite abondamment à l'éther et cette solution éthérée abandonne par évaporation de beaux cristaux d'acide diméthylmalonique.

Titration. — 0^{gr},7359 d'acide correspondent à 22^{cc},2 de soude

1/2 normale, poids moléculaire trouvé 132.6—calculé pour $C^5H^8O^4$, 132.

L'huile épaisse que nous avons obtenue, refusant de cristalliser, nous l'avons éthérifiée par l'alcool méthylique et l'acide sulfurique et nous avons distillé dans le vide le résultat de cette opération. Il passe d'abord une certaine quantité de benzoate de méthyle qui bout à 105° sous 24 mm. et il reste un résidu important qui est indistillable.

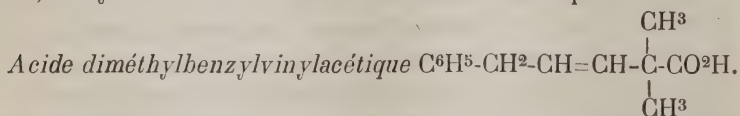
Ce résidu n'a pas tardé à cristalliser en cristaux imprégnés d'huile; nous avons écrasé le tout sur une plaque poreuse et fait recristalliser plusieurs fois dans un mélange de benzène et de pétrole 40-50. On obtient ainsi la diméthylxybenzylbutyrolactone qui provient de la lactonisation de l'acide $\beta\gamma$ -dioxidhyrlylé; cette lactone fond à 100° .

Le benzoate de méthyle a été saponifié et nous a donné de l'acide benzoïque fusible à 121° que nous avons analysé.

Titration. — $0^{gr},9532$ d'acide correspondent à $15^{cc},1$ de soude 1/2 normale, poids moléculaire trouvé 126 — calculé pour $C^7H^6O^2$, 122.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2014$; CO^2 , $0^{gr},5075$; H^2O , $0^{gr},0852$; C 0/0, 68.73; H, 4.73 — calculé pour $C^7H^6O^2$: C, 0/0, 68.85; H, 4.92

En résumé, si l'on met à part l'oxylactone formée, l'oxydation de l'acide diméthylbenzylvinylacétique coupe la molécule de cet acide en deux parties. Il se forme d'une part de l'acide diméthylmalonique, de l'autre de l'acide phénylacétique, mais cet acide, qui est instable vis-à-vis du permanganate de potasse même à froid, s'oxyde à son tour et donne de l'acide benzoïque.



— Nous l'avons obtenu à l'état de pureté en le mettant en liberté, au moyen d'acide sulfurique étendu, de son sel de calcium que l'on peut obtenir facilement en beaux cristaux très purs.

C'est un liquide sirupeux, qui bout sans se décomposer, à 195° sous 20 mm. Traité par le brome en solution sulfocarbonique, il fixe facilement deux atomes d'halogène et l'acide dibromé ainsi formé se lactonise immédiatement par perte d'acide bromhydrique en donnant une bromolactone huileuse et indistillable.

Analyse. — (I) Subst., $0^{gr},1309$; CO^2 , $0^{gr},3677$; H^2O , $0^{gr},0943$; C 0/0, 76.61; H, 8.06. — (II) Subst., $0^{gr},1736$; CO^2 , $0^{gr},4855$; H^2O ,

0^{gr},1257; C 0/0, 76.34; H, 8.10 — calculé pour C¹³H¹⁶O²: C 0/0, 76.47; H, 7.84.

Diméthylbenzylvinylacétate de calcium (+ 2H²O). — Préparé par action du carbonate de calcium sur l'acide non saturé, ce sel est peu soluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool étendu en magnifiques aiguilles transparentes et très réfringentes.

L'eau de cristallisation, qui correspond à 2 mol., n'a pu être dosée par perte de poids à l'étuve.

Dosage de calcium. — Subst., 0^{gr},7576; CaSO⁴, 0^{gr},2131; Ca 0/0, 8.28.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2010; CO², 0^{gr},4752; H²O, 0^{gr},1292; CaO, 0^{gr},0247; C 0/0, 64.48; H, 7.19; Ca, 8.78 — calculé pour C²⁶H³⁰O⁴Ca, 2H²O: C 0/0, 64.73; H, 7.05; Ca, 8.30.

Chlorure de diméthylbenzylvinylacétyle. — Ce chlorure d'acide résulte de l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide non saturé.

C'est un liquide à odeur irritante et désagréable qui bout à 158-159° sous 20 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3521 · AgCl, 0^{gr},2273; Cl 0/0, 15.96 — calculé pour C¹³H¹⁵OCl: Cl 0/0, 15.93.

Diméthylbenzylvinylacétate de méthyle. — Cet éther s'obtient par action du chlorure de diméthylbenzylvinylacétyle sur le méthanol.

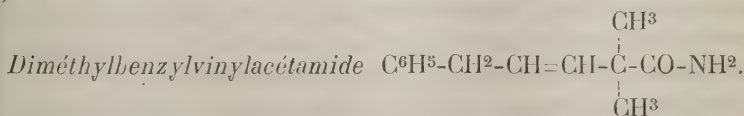
C'est un liquide peu odorant qui bout à 154° sous 17 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1731; CO², 0^{gr},4882; H²O, 0^{gr},1281; C 0/0, 76.92; H, 8.28 — calculé pour C¹⁴H¹⁸O²: C 0/0, 77.06; H, 8.26.

Diméthylbenzylvinylacétate d'éthyle. — La rectification du produit brut de la déshydratation du vinyloxypivalate d'éthyle en présence de benzène ne permet pas d'obtenir le diméthylbenzylvinylacétate d'éthyle pur. Nous avons préparé cet éther par action du chlorure de diméthylbenzylvinylacétyle sur l'éthanol.

C'est un liquide peu odorant qui bout à 154° sous 12 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2087; CO², 0^{gr},5926; H²O, 0^{gr},1622; C 0/0, 77.44; H, 8.69 — calculé pour C¹⁵H²⁰O²: C 0/0, 77.58; H, 8.62.



— Ce corps a été obtenu en saturant de gaz ammoniac sec

le chlorure de diméthylbenzylvinylacétyle dissous dans l'éther absolu.

Cette amide, par recristallisation dans l'éther donne de belles paillettes nacrées fusibles à 104-105°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3542; N, 21^{cc},2 (10°, 731^{mm}), N 0/0, 6.95 — calculé pour C¹³H¹⁷ON: N 0/0, 6.90.

Diméthylbenzylvinylacétanilide. — On l'obtient par action du chlorure d'acide sur l'aniline en solution éthérée.

Cette anilide est soluble dans l'alcool et le benzène; elle recristallise dans un mélange d'éther et de pétrole 20-40 en prismes très allongés qui fondent à 99°.

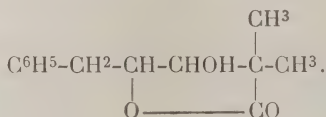
Analyse. — Subst., 0^{gr},3625; N, 15^{cc},9 (10°, 731^{mm}), N 0/0, 5.09 — calculé pour C¹⁹H²¹ON: N 0/0, 5.02.

Diméthylbenzylvinylacétylphénylhydrazide. — Ce corps résulte de l'action du chlorure d'acide sur la phénylhydrazine dissoute dans l'éther.

Cette phénylhydrazide est soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène; nous l'avons fait recristalliser dans un mélange d'éther et de pétrole 20-40 en beaux cristaux brillants qui fondent à 99°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2434; N, 20^{cc},3 (10° 731^{mm}), N 0/0, 9.68 — calculé pour C¹⁹H²²ON²: N 0/0, 9.52.

αα-Diméthyl-β-oxγ-γ-benzylbutyrolactone



— Comme nous l'avons vu, cette oxylactone se forme dans l'oxydation ménagée de l'acide diméthylbenzylvinylacétique.

C'est un corps solide blanc soluble dans l'alcool et l'éther qui, recristallisé dans un mélange de benzène et de pétrole 40-60 fond à 100°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2263; CO², 0^{gr},5887; H²O, 0^{gr},1520; C 0/0, 70.95; H, 7.51 — calculé pour C¹³H¹⁶O³: C 0/0, 70.91; H 0/0, 7.27.

Constitution de l'acide αα-diméthyl-γ-xylylvinylacétique. — A l'acide non saturé, dissous dans un peu de bicarbonate alcalin, on ajoute du permanganate de potasse en solution à 5 0/0 en laissant la température s'élever jusque vers 50°. Lorsque la quantité d'oxydant ajoutée correspond à environ 6 atomes d'oxygène, la teinte violette du permanganate persiste; on entraîne alors à la vapeur

d'eau et, dans l'eau condensée nous avons pu isoler une très petite quantité d'une huile possédant une odeur analogue à celle de l'aldéhyde benzoïque et qui précipite par action du chlorhydrate de semicarbazide. Nous avons fait recristalliser la semicarbazone ainsi formée dans l'alcool bouillant; elle fond alors à 210° . Nous l'avons comparée successivement aux semicarbazones des aldéhydes ortho et paratoluiques; elle n'est identique à aucune d'elles, mais semble être fermée par un mélange des deux.

La solution alcaline, essorée pour en séparer le bioxyde de manganèse, a été concentrée fortement puis acidifiée par addition d'acide chlorhydrique; il s'est alors formé une couche huileuse que nous avons extraite en ajoutant 5 à 6 fois son volume d'éther. Il reste en suspension dans l'éther ajouté une certaine quantité d'un produit insoluble dans l'eau et dans l'éther que nous avons séparé en essorant la masse; ce produit est insoluble dans tous les dissolvants et se volatilise sans fondre, c'est de l'acide téréphthalique.

On sépare par décantation la couche éthérée de la solution aqueuse; celle-ci est alors largement épuisée à l'éther et elle cède à ce dissolvant une certaine quantité d'un acide qui cristallise très facilement. Cet acide dissous dans un peu d'éther donne par évaporation du dissolvant de beaux cristaux d'une forme caractéristique qui se décomposent par action de la chaleur pour donner de l'acide isobutyrique, c'est de l'acide diméthylmalonique.

La solution éthérée des produits huileux a été distillée au bain-marie, puis chauffée pendant une demi-heure à 100° ; au bout de ce temps on reprend par le bicarbonate de potasse et on lave à l'éther de façon à enlever les produits lactoniques qui se sont formés. Les produits acides, remis en liberté par addition d'acide chlorhydrique ont alors partiellement cristallisé; ces cristaux ont été séparés de l'huile qui les baigne par essorage puis écrasés sur une plaque poreuse. Après une cristallisation dans l'eau bouillante ils fondent à 180° et sont constitués par de l'acide paratoluique.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1806$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 4683$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 0965$; C 0/0, 70.72; H, 5.97 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$: C 0/0, 70.59; H, 5.88.

La portion huileuse qui a refusé de cristalliser a été soumise à un entraînement par la vapeur d'eau. Cette opération nous a donné du premier coup un corps cristallin que nous avons fait recristalliser dans l'eau bouillante et qui fond vers 85° .

L'analyse élémentaire nous a montré que ce corps possède la composition centésimale d'un acide toluïque et il était fort probable que nous avions entre les mains de l'acide orthotoluique mélangé

d'une certaine quantité de son isomère para. Dans le but de purifier cet acide orthotoluïque nous l'avons transformé en sel de calcium, sel que nous avons soumis à des cristallisations fractionnées dans l'alcool. La petite quantité de matière dont nous disposions ne nous a pas permis d'arriver à un produit rigoureusement pur, mais l'acide que nous avons obtenu fond à 98° et est par conséquent très voisin de l'acide orthotoluïque pur qui fond à 102°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1023; CO², 0^{gr},2647; H²O, 0^{gr},0560; C 0/0, 70.57; H, 6.12 — calculé pour C⁸H⁸O²: C 0/0, 90.59; H, 5.88.

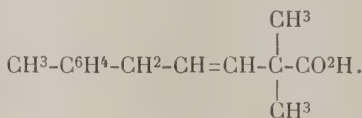
En résumé l'oxydation de l'acide diméthylxylvinylacétique donne de l'acide tétraphthalique, de l'acide paratoluïque et de l'acide orthotoluïque. Elle montre nettement que, dans l'action de l'anhydride phosphorique sur le vinyloxyphosphate d'éthyle en présence de toluène, ce carbure s'est fixé sur la liaison éthylénique de l'éther non saturé et qu'il s'est fixé à la fois en ortho et en para.

Solubilité de l'acide paratoluïque dans l'eau et la vapeur d'eau. — La littérature chimique donne l'acide paratoluïque comme étant très soluble dans l'eau chaude et très facilement entraînable par la vapeur d'eau.

L'acide toluïque que nous avons obtenu dans l'oxydation précédente était relativement peu soluble dans l'eau chaude et dans la vapeur d'eau; aussi avons-nous fait quelques mesures sur l'acide paratoluïque pur et nous avons trouvé que 100 gr. d'eau dissolvent à 88° moins de 1 gr. d'acide paratoluïque et que 100 gr. de vapeur d'eau à 100° dissolvent environ 2 gr. du même produit.

Ces essais montrent que l'acide paratoluïque n'est en réalité très soluble ni dans l'eau, ni dans la vapeur d'eau.

Acide αα-diméthyl-δ-xylvinylacétique



— Comme nous l'avons vu, la déshydratation du vinyloxyphosphate d'éthyle en présence de toluène donne naissance à un mélange de deux acides ortho et para; nous avons essayé d'isoler à l'état de pureté l'un des deux isomères par cristallisation fractionnée de leur sel de calcium dans l'alcool méthylique. La petite quantité de produit dont nous disposions ne nous a pas permis d'atteindre ce but et le produit final auquel nous sommes arrivé est encore un

mélange d'acides, car par oxydation de ce produit nous avons obtenu exactement les mêmes corps que précédemment.

Le mélange des acides ortho et para xylylvinyldiméthylacétiques se présente sous forme d'un liquide visqueux, qui bout sans décomposition à 199° sous 16 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1749; CO₂, 0^{gr},4945; H₂O, 0^{gr},1315; C 0/0, 77.11; H, 8.41 — calculé pour C¹⁴H¹⁸O₂: C 0/0, 77.07; H, 8.26.

Semicarbazone de l'aldéhyde paratoluïque. — Pour essayer d'identifier la semicarbazone obtenue au cours de l'oxydation de l'acide diméthylxylylvinyllacétique nous avons préparé la semicarbazone de l'aldéhyde paratoluïque.

Ce composé est peu soluble dans l'éther et le benzène; nous l'avons fait recristalliser dans l'alcool bouillant en belles aiguilles fusibles à 234°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1117; N, 23^{cc},3 (17° 739^{mm},3); N 0/0, 23.84 — calculé pour C⁹H¹¹ON³: N, 23.73.

Semicarbazone de l'aldéhyde orthotoluïque. — Cette semicarbazone est identique comme aspect et comme propriétés à celle de son isomère para; elle fond à 212°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1121; N, 23^{cc},1 (10° 731 mm.); N 0/0, 23.91 — calculé pour C⁹H¹¹ON³: N, 23.73.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 57. — L'analyse chimique des dynamites gélatine;
par MM. Thos. B. STILLMAN Ph. D. (1) et Peter T. AUSTIN Ph. D.

Une recherche que nous avons faite sur la composition chimique des diverses dynamites employées dans ce pays a eu pour résultat une modification prononcée des méthodes d'analyse que l'on trouve d'ordinaire dans les traités sur ce sujet.

Ces modifications que nous suggérons dans ce mémoire ont rapport plus particulièrement aux dynamites gélatine par opposition aux dynamites *per se*.

L'analyse des dynamites composées de nitro-glycérine et de kieselguhr (farine fossile) ne présente aucune difficulté au chimiste analytique; mais quand il s'agit de la présence de substances additionnelles, comme l'azotate de sodium, l'azotate d'ammonium, le

(1) Membre de la Société chimique de Paris.

On pèse 10 gr. de la dynamite coupée en tranches minces, on les met dans une capsule plate en verre et on les dessèche dans le dessiccateur sur CaCl_2 jusqu'à poids constant. La différence de poids est l'humidité. On les passe dans un flacon Erlenmayer de 250 cc., on ajoute 200 cc. d'un mélange d'une partie d'alcool éthylique anhydre et deux parties d'éther sulfurique anhydre et on digère pendant 2 heures (à froid) dans un flacon fermé en agitant fréquemment. On décante la dissolution sur un filtre pesé et on répète l'extraction jusqu'à ce qu'une goutte du liquide qui coule n'indique plus de résidu résultant de l'évaporation sur un verre de montre. On lave la matière insoluble du filtre au moyen d'un mélange d'alcool et d'éther.

(4) *Dissolution.* — Elle peut contenir du coton-poudre soluble (pyroxylyène), de la nitro-glycérine et possiblement des nitrates de K, ou de Na, ou de NH_4 . La dissolution est concentrée jusqu'à 100 cc. environ par l'évaporation (sans chaleur) et additionnée de 100 cc. de chloroforme en agitant. Cela précipite les nitro-celluloses solubles sur un filtre pesé et qu'on lave bien avec du chloroforme.

Résidu. — Nitro-cellulose, pyroxylyène (coton-poudre soluble). On dessèche à 60° et on pèse la pyroxylyène en résultant.

Dissolution. — On l'évapore sur CaCl_2 à faible aspiration jusqu'à poids constant et on détermine ce poids de la nitro-glycérine ainsi que de la résine, du soufre, de la paraffine et des nitrates. Pendant cette concentration les nitrates se séparent en formant des cristaux. On ajoute une petite quantité d'eau froide et on agite. On laisse déposer et on décante. On répète ce traitement jusqu'à ce qu'une goutte ne laisse plus de résidu appréciable après l'évaporation. On évapore à sec la dissolution aqueuse dans une capsule en platine, on dessèche à 110° et on pèse.

Résidu. — Nitrates de K ou de Na, ou de NH_4 .

Dissolution. — Elle doit être claire, ou du moins, très peu trouble. On ajoute quelques gouttes de dissolution de phénol-phtaléine, et on dose la résine avec une dissolution alcoolique normale de potasse (4 cc. de KOH normal = 0gr.330 de résine). On ajoute la dissolution alcoolique normale de potasse en excès, on évapore presque à sec, on dissout dans l'eau (aucune séparation de nitro-glycérine liquide ne doit avoir lieu pendant l'évaporation, ce qui indiquerait une saponification incomplète), on passe dans un entonnoir de séparation, on agite avec de l'éther, on laisse reposer pendant 2 heures et on sépare.

Dissolution éthérique. — On évapore.

Dissolution aqueuse. — Elle contient le soufre, s'il y en a, dissous. On évapore.

(5) *Résidu.* — Il contient de la pâte de bois, des nitrates de sodium, de potassium ou d'ammonium et du soufre. On sèche dans l'étuve à air à 60°, on refroidit sur CaCl_2 et on pèse dans un flacon à peser. On passe le filtre et son contenu dans un entonnoir à robinet, on remplit l'entonnoir d'eau chaude, on laisse reposer pendant 3 minutes et on tire la dissolution dans une capsule de platine pesée. On répète le lavage jusqu'à ce que la dissolution des nitrates soit complète.

Résidu. — On sèche à 70°, on refroidit dans le dessiccateur sur CaCl_2 et on pèse dans un flacon à peser. Le poids est égal à celui de la pâte de bois et du soufre. On traite à plusieurs reprises avec CS_2 (C. F.) et on filtre dans une petite capsule tarée en porcelaine.

Résidu. — On sèche à 60°, on refroidit sur CaCl_2 et on pèse dans un flacon à peser comme de la pâte ou de la farine de bois.

Dissolution. — On évapore à sec et on pèse comme du soufre.

Dissolution. — On évapore à sec, on achève la dessiccation dans une étuve à 110°, on refroidit et on pèse. On ajoute quelques gouttes d'acide azotique et on évapore à sec, comme auparavant, et on pèse.

Une effervescence produite par l'addition de l'acide azotique indique la présence de carbonates dont la quantité peut être calculée en obtenant la différence des deux pesées.

On pose la capsule et son contenu sur un bunsen et on produit la fusion de ce contenu lentement et avec précaution. S'il se dégage des vapeurs de sels ammoniacaux, on continue avec précaution le chauffage jusqu'à ce que l'évolution cesse. On refroidit, on ajoute un peu d'acide azotique étendu, on évapore à sec et on chauffe dans une étuve à dessécher à 110°. On refroidit et on pèse. Le poids retranché du poids total des nitrates donne celui du nitrate d'ammonium et de la matière soluble extraite du bois. Si l'échantillon ne contient pas de nitrate d'ammonium, la différence des poids représente la matière extractive du bois.

S'il faut doser le nitrate d'ammonium et la matière extractive de bois, la dissolution originale doit être divisée en deux; dans l'une on peut doser l'ammoniaque comme d'ordinaire en la libérant avec de l'alcali caustique; et dans l'autre on peut trouver la matière totale, comme.

Pyroxylène. Coton-poudre soluble.	Nitrates.	Résine (par titration). Paraffine.	se sépare; on filtre sur un filtre pesé et on lave avec de l'eau froide.				Résidu. On dessèche et on pèse comme de la résine pour contrôler le résultat de la titration.				Dissolution. — On fait bouillir, on ajoute une dissolution de BaCl ₂ en excès et aussi en ébullition, on agite, on laisse reposer 1 heure, on filtre, on lave à l'eau chaude, on dessèche, on chauffe à l'ignition et on pèse comme BaSO ₄ pour en calculer S.				Le poids de la pyroxylène, des nitrates (partiel), de la résine, et de la paraffine re-tranche du poids total en (1) donne celui de la nitro-glycérine. Pour la méthode d'identification voir la note 2.				Pâte de bois.				Soufre.				Nitrate de potassium.				Nitrate de sodium.				Nitrate d'ammonium.			
---	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	---------------	--	--	--	---------	--	--	--	-----------------------------	--	--	--	--------------------------	--	--	--	------------------------	--	--	--

1. Le camphre s'emploie quelquefois en mélange avec la « gélatine explosive ». Nous ne l'avons pas trouvé dans les échantillons de dynamite-gélatine. S'il y en avait, il serait dissous par la dissolution éther-alcoolique et il serait saponifié ainsi que la résine. On le peut séparer de la résine ainsi qu'il suit : Après l'addition de l'acide chlorhydrique (dans la méthode décrite ci-dessus) pour séparer la résine, le camphre se séparera aussi, et après la filtration on les peut passer dans une capsule en porcelaine tarée, et trouver leur poids total. Ensuite on chauffe avec soin pour dissiper peu à peu le camphre et obtenir la résine comme résidu. Puis on pèse celle-ci, et la différence des deux poids donnera celui du camphre.

2. On reconnaît la présence de nitro-glycérine de la manière suivante. On fait extraction d'un échantillon de nitro-gélatine avec un mélange d'alcool et d'éther, on sépare le coton-poudre soluble à l'aide du chloroforme, on dissipe l'éther, l'alcool et le chloroforme par évaporation, on enlève les nitrates (s'il y en a) du liquide huileux de la manière indiquée ci-dessus; on fait la recherche de l'oxyde d'azote avec le sulfate ferreux dans une portion de la nitro-glycérine; on traite une autre portion avec de l'iodure de potassium, de l'amidon et du zinc; la dissolution indiquera la présence de la nitro-glycérine en prenant la couleur bleu foncé caractéristique. La petite quantité de paraffine et de résine ne dérange pas ces épreuves. Une autre portion du liquide huileux en quantité suffisante est soumise à l'épreuve balistique ordinaire, ou bien sa propriété explosive peut être vérifiée en en mettant une goutte sur une enclume en fer et en produisant une détonation par un coup de marteau.

coton-poudre, la paraffine, il faut se rendre compte de la solubilité de ces corps ajoutés en faisant choix du dissolvant qui doit être employé pour la séparation de la nitro-glycérine; c'est-à-dire l'éther, le mélange d'éther et d'alcool, l'acétone ou le chloroforme.

La solubilité de l'azotate de sodium dans l'acétone dans ce rapport a été mentionnée par M. S. F. Smith (1), et nous trouvons que l'azotate d'ammonium, qui est souvent employé au lieu de l'azotate de sodium, est plus soluble dans les dissolvants mentionnés ci-dessus.

Les dynamites gélatine remplacent rapidement la dynamite ordinaire pour le tirage, puisque la pyroxyène ou le coton-poudre qu'elle contient fait que la dynamite absorbe moins d'humidité et permet une réduction du titre de la nitro-glycérine par la substitution du coton-poudre sans changer matériellement la force explosive de la dynamite.

L'addition d'autres ingrédients, tels que la résine, la paraffine, le soufre, la pâte de bois, etc., qui se trouvent dans la plupart des formes les plus récentes des dynamites gélatine en compliquent l'analyse chimique et il nous a fallu faire beaucoup d'expériences pour établir une méthode d'analyse qui puisse satisfaire aux conditions existantes.

Le plan que nous présentons ci-joint a été employé par nous dans une série d'analyses d'une variété de dynamites gélatine avec des résultats assez concordants et exacts.

Comme exemple d'une analyse d'une dynamite gélatine au moyen de ce plan, nous donnons le résumé suivant :

Humidité.....	0.79 %
Résine.....	3.46
Paraffine.....	0.61
Soufre.....	0.58
Pyroxyène (2).....	2.34
Pâte de bois.....	4.37
Azotate de sodium.....	47.43
Nitro-glycérine.....	40.42
Total.....	100.00

(Laboratory of Engineering Chemistry. Stevens Institute of Technology).

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. 21, p. 425-431.

(2) Cette forme de pyroxyène est d'ordinaire du coton-poudre « soluble » ou du coton poudre « collodion » et non pas du coton-poudre ordinaire. Celui-là est soluble dans le mélange d'éther et d'alcool; celui-ci ne l'est pas.

N° 58. — Sur le phénomène de l'insolubilisation de la gélatine dans le développement et en particulier dans l'emploi des révélateurs à l'acide pyrogallique ; par MM. A. L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ.

Les révélateurs à l'acide pyrogallique jouissent seuls jusqu'ici parmi les développeurs, de la propriété d'insolubiliser la gélatine des phototypes pendant le développement.

Cette insolubilisation est, comme on le sait, à peine marquée dans les parties transparentes du cliché, mais elle est complète dans les portions renfermant une quantité suffisante d'argent réduit.

Dans la présente étude, nous avons examiné d'une part si ce phénomène d'insolubilisation est dû aux réactions qui se produisent dans le développement, ou bien s'il peut se manifester en l'absence de sel d'argent réductible par le révélateur. Nous avons, d'autre part, cherché à élucider le rôle de l'acide pyrogallique dans la production du phénomène et déterminé si les conditions remplies par les développeurs à l'acide pyrogallique dans cette insolubilisation, ne peuvent pas être réalisées avec d'autres révélateurs.

I

Dans le but de vérifier si l'opération du développement est indispensable pour qu'il y ait insolubilisation de la gélatine par les solutions révélatrices à base d'acide pyrogallique, nous avons immergé des feuilles de gélatine dans un révélateur ayant la composition suivante :

Eau.....	1000
Sulfite de soude anhydre.....	30
Acide pyrogallique.....	5
Carbonate de soude.....	30

Nous avons constaté que ces feuilles de gélatine ne paraissent pas subir d'insolubilisation appréciable quand elles ne restent immergées dans ce révélateur que pendant le temps habituellement nécessaire pour le développement (10 minutes environ). Cette insolubilisation ne se produit, du reste, pas mieux en prolongeant pendant 1 heure la durée du contact avec la solution pyrogallique. Si l'on remplace dans l'expérience précédente les feuilles de gélatine par des clichés développés dans un révé-

lateur n'insolubilisant pas la gélatine pendant le développement, l'insolubilisation n'a pas lieu, même dans les parties contenant beaucoup d'argent réduit. Ce n'est donc pas à la seule présence de l'argent qu'il faut attribuer l'insolubilisation.

En abandonnant pendant plusieurs jours les feuilles de gélatine ou les clichés des expériences précédentes dans le révélateur pyrogallique exposé à l'air, nous avons constaté qu'après le troisième jour de contact on obtient l'insolubilisation complète de la gélatine seule ou renfermant de l'argent réduit.

Ces expériences montrent que la production de l'insolubilisation peut s'effectuer en dehors du développement, mais que ce dernier l'active néanmoins considérablement dans les parties où il se forme de l'argent réduit. Pour expliquer ce phénomène nous avons cherché d'abord à analyser la réaction produite en l'absence de sel d'argent.

Dans ce but, nous avons étudié méthodiquement l'action insolubilisatrice de l'acide pyrogallique en solution aqueuse dans différentes conditions.

Des feuilles de gélatine ont été mises à digérer dans des flacons à large ouverture à moitié pleins de liquide, renfermant des solutions ayant la composition suivante :

- 1° Acide pyrogallique à 1 0/0;
- 2° Acide pyrogallique à 1 0/0 + 3 0/0 carbonate de soude anhydre;
- 3° Acide pyrogallique à 1 0/0 + 3 0/0 carbonate de soude anhydre + 3 0/0 sulfite de soude anhydre.

La solution 2, a produit l'insolubilisation totale après le deuxième jour de contact.

La solution 3, n'a produit ce résultat qu'après le quatrième jour.

La solution 1, après 1 mois de contact n'a pas produit d'insolubilisation appréciable.

On peut constater que la solution 2, qui a amené le plus vite l'insolubilisation est celle qui brunit le plus rapidement en absorbant l'oxygène de l'air. La solution 3, brunit plus lentement que la précédente, mais elle est notablement colorée quand l'insolubilisation totale est obtenue, enfin la solution 1 ne se colore que faiblement à la longue.

Ces résultats nous ont conduits à supposer que l'oxygène de l'air intervient dans la production de l'insolubilisation. Pour nous en assurer, nous avons répété les expériences précédentes en opérant dans des flacons fermés, à l'abri de l'air. Dans ces conditions aucune des solutions précédentes n'a produit le phénomène.

ui nous occupe, même après 1 mois de contact, ce qui semble confirmer notre hypothèse.

II

Les résultats précédents nous ayant montré la nécessité de faire intervenir l'oxydation du révélateur pour insolubiliser la gélatine, nous avons pensé qu'on pourrait obtenir le même résultat avec d'autres révélateurs que l'acide pyrogallique en favorisant l'oxydation à l'air.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons répété avec les principaux révélateurs usuels, la même série d'expériences qu'avec l'acide pyrogallique, en opérant comparativement d'une part avec des solutions exposées à l'air, d'autre part avec des solutions à l'abri de l'air.

Chaque jour, on prélevait un échantillon de gélatine dans les divers flacons, sur lequel on essayait l'action de l'eau bouillante. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau suivant :

Pour vérifier si ce sont bien les produits d'oxydation et non le révélateur lui-même qui déterminent l'insolubilisation, nous avons essayé l'action sur la gélatine d'un de ces produits d'oxydation bien connus, la *quinone*. Ce corps qui se forme dans l'oxydation de l'hydroquinone prend également naissance, comme on le sait, dans le développement à l'hydroquinone.

Nous avons constaté qu'une solution aqueuse saturée à froid de quinone (à 1/2 0/0) insolubilise la gélatine au bout de peu de temps en l'absence d'air, tandis que l'hydroquinone est sans action sur la gélatine. Cette solution de quinone ajoutée en quantité convenable à une solution de gélatine se mélange très bien avec elle, mais lorsque la gélatine est prise en gelée elle est devenue infusible dans l'eau bouillante (20 cc. solution de quinone à 0,5 0/0 insolubilisent 100 cc. de solution de gélatine à 1 0/0). L'insolubilisation est tout à fait comparable à celle que donne l'alun de chrome ou la formaldéhyde : la gélatine se colore en jaune brun dans cette insolubilisation.

On peut du reste avec la solution de quinone à 0,5 0/0 insolubiliser la gélatine d'un phototype comme avec le formol.

III

Les expériences précédentes paraissent montrer nettement que l'on n'obtient pas normalement l'insolubilisation de la gélatine avec d'autres révélateurs qu'avec l'acide pyrogallique, c'est que

Temps approximativement nécessaire pour obtenir l'insolubilisation de la gélatine dans l'eau bouillante.

NOMS DES RÉVÉLATEURS.	Solution aqueuse à 1 0/0.		Solution aqueuse à..... 1 0/0 Carbonate de soude anhydre à. 3 0/0		Solution aqueuse à..... 1 0/0 Carbonate de soude anhydre à. 3 0/0 Sulfite de soude anhydre à.... 3 0/0	
	Au contact de l'air.	A l'abri de l'air.	Au contact de l'air.	A l'abri de l'air.	Au contact de l'air.	A l'abri de l'air.
Acide pyrogallique.	Gélatine fond facilement même après 1 mois.	Gélatine fond facilement même après 1 mois.	Gélatine insolubilisée après 1 j. 1/2.	Gélatine fond facilement même après 1 mois.	Gélatine insolubilisée après 3 j. 1/2.	Gélatine fond facilement même après 4 mois.
Hydroquinone.....	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem</i> après 1 jour.	<i>Idem.</i>	Gélatine fond facilement même après 1 mois.	<i>Idem.</i>
Pyrocatechine.....	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem</i> — 2 jours.	<i>Idem</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
Paramidophénol (base).....	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	La gélatine n'est insolubilisée que partiellement même après 1 mois.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
Diamidophénol (chlorhydrate).....	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	Gélatine insolubilisée après 1 jour.	<i>Idem.</i>	Gélatine insolubilisée après 3 jours.	<i>Idem.</i>
Diamidorésorcine (chlorhydrate).....	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem</i> — 2 jours.	<i>Idem.</i>	<i>Idem</i> — 1 j. 1/2.	<i>Idem.</i>
Métoquinone.....	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem</i> — 2 —	<i>Idem.</i>	Gélatine fond même après 1 mois.	<i>Idem.</i>
Adurol.....	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem</i> — 2 —	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
Paraphénylène diamine.....	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	Gélatine fond même après 1 mois.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
Ironogène.....	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	Gélatine insolubilisée après 6 jours.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
Métol.....	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem</i> — 5 —	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
Glycine.....	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	Gélatine fond facilement même après 1 mois.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>

eux-ci n'absorbent que très lentement l'oxygène de l'air en présence de sulfite de soude. Dès qu'ils sont, en effet, dans des conditions favorables à leur oxydation, l'insolubilisation se manifeste.

Il y a pourtant lieu de remarquer qu'avec le paramidophénol on obtient dans aucun cas l'insolubilisation complète et que le chlorhydrate de diamidophénol additionné d'un carbonate alcalin insolubilise plus rapidement en présence du sulfite que sans sulfite.

Le cas particulier du paramidophénol peut s'expliquer peut-être, par le fait que le produit d'oxydation du paramidophénol est insoluble dans l'eau et peu soluble dans les solutions de sulfite de soude. Avec le diamidophénol on voit également se former dans l'oxydation de la solution exempte de sulfite un précipité qu'on ne remarque pas en présence de sulfite et de carbonate alcalin. Dans le dernier cas, la solution s'oxyde plus lentement qu'en l'absence du sulfite, mais absorbe sans doute encore assez rapidement l'oxygène de l'air pour produire l'insolubilisation.

Il est, croyons-nous, facile de concevoir, d'après les expériences précédentes, le mécanisme de l'insolubilisation de la gélatine au cours du développement à l'acide pyrogallique et la raison pour laquelle l'insolubilisation est plus complète dans les parties où l'argent a été réduit par le révélateur.

On peut supposer, en effet, que l'acide pyrogallique s'oxyde sous l'action du brome du bromure d'argent dans les parties où il réduit ce bromure et que ce produit d'oxydation qui subsiste en présence du sulfite de soude, insolubilise la gélatine comme le ferait la quinone que nous avons expérimentée à l'état libre.

Quant aux autres révélateurs, s'ils n'amènent pas l'insolubilisation de la gélatine dans les conditions habituelles de leur utilisation, c'est vraisemblablement parce que leurs produits d'oxydation, qui prennent naissance au cours du développement, sont réduits facilement par le sulfite de soude contenu dans le révélateur.

N° 59. — Sur le blanchiment des farines ; par M. E. FLEURENT.

On sait que les farines de blé doivent leur coloration à la présence d'une huile jaunâtre qui en constitue la matière grasse et à la présence de particules d'enveloppe et de germe que la mouture a réduites à un état de division assez avancé pour qu'elles puissent traverser les soies des blutoirs. Parmi ces produits, on peut cependant établir de suite une première classification. Les farines

de qualité supérieure, et en général les farines actuelles de boulangerie tirées à 60-65 0/0 et capables de donner du pain blanc, sont à peu près exemptes de débris cellulosiques et doivent leur coloration crémeuse plus ou moins prononcée presque exclusivement à la matière grasse. Les farines de qualité moindre, dites « boucles » « deuxièmes » « bises » etc... qu'on extrait à la suite des précédentes sont encore colorées par la même matière grasse, mais surtout par la présence de fines parcelles de son, la proportion plus ou moins grande de celles-ci donnant aux produits qui les renferment une teinte plus ou moins foncée.

La couleur des unes et des autres de ces farines peut-elle être améliorée et cela étant, cette amélioration est-elle de nature à constituer, pour l'industrie meunière, un nouveau et réel progrès? Tel est le problème que se sont posés et qu'ont, dans ces derniers temps, tant en France qu'à l'étranger, essayé de résoudre divers inventeurs; c'est de cette préoccupation que sont nés les divers procédés dits de « blanchiment des farines » dont l'étude fait l'objet du présent mémoire.

Cette étude sera divisée en cinq chapitres principaux :

- 1° Les procédés de blanchiment;
- 2° Théorie du blanchiment;
- 3° Les produits qu'on peut blanchir;
- 4° La conservation des produits blanchis;
- 5° Le blanchiment au point de vue économique.

I. — *Les procédés de blanchiment.*

Antérieurement au mois d'octobre 1904, tous les chimistes qui en Angleterre, en Amérique, en Allemagne, et en France se sont occupés de la question du blanchiment ont surtout envisagé les modifications que les procédés pouvaient faire subir aux qualités boulangères des farines. J'ai montré le premier (1) que l'action principale des gaz employés se porte sur la matière grasse qui paraît avoir subi une décoloration plus ou moins complète. Lorsqu'on traite, en effet, par le benzène, une farine ordinaire, on obtient une liqueur colorée en jaune; la même farine, après blanchiment, donne une liqueur incolore ou à peine colorée. Tout le monde a voulu voir dans ce phénomène, les résultats d'une oxydation et M. Balland (2) a cru en expliquer le mécanisme en disant

(1) F. FLEURENT, *Congrès national de la meunerie*, octobre 1905.

(2) BALLAND, *Comptes rendus*, 1904, t. 138, p. 822

que, comme dans les cas du vieillissement, il y avait formation d'acides gras blancs. Je montrerai tout à l'heure qu'il n'en est rien; néanmoins l'idée même du blanchiment a eu l'oxydation comme base et les agents qu'on a recommandés ont été ceux qui sont capables de libérer de l'oxygène, soit directement comme l'ozone, (brevet Frichot 7 mai 1898), le peroxyde d'azote (brevet Andrews 6 septembre 1901, brevet Alsop 29 septembre 1903, brevet Teisset 19 avril 1905), soit indirectement comme le chlore, (brevet Andrews).

En ce qui concerne l'ozone, l'expérience montre que son action blanchissante est absolument nulle, lorsque le gaz est préparé avec de l'oxygène pur. De plus, il communique aux farines une odeur repoussante qui ne disparaît pas, même après une longue exposition à l'air. Il n'en est plus de même lorsqu'on ozonise de l'air, surtout avec des appareils à étincelles; mais on sait que dans ce cas il se forme surtout des produits nitreux et c'est à ces produits, comme je le montrerai, qu'est due l'action particulière qu'on observe alors sur la matière grasse. L'ozone doit donc être rejeté de la catégorie des gaz du blanchiment; on en verra plus loin les raisons théoriques.

Il ne reste donc plus que le peroxyde d'azote et le chlore. Ce dernier gaz n'a pas reçu d'applications pratiques. Seul, le peroxyde d'azote est utilisé. On le prépare soit par voie chimique (procédé Andrews, réduction de l'acide azotique par le sulfate ferreux en présence de l'air) soit par l'action sur l'air d'une série d'étincelles électriques de rupture (procédés Alsop et Teisset). A la vérité, Alsop a soutenu que dans son appareil, l'étincelle provoquait la formation d'un composé oxygéné de l'azote encore inconnu, mais rien n'est venu confirmer cette manière de voir, et les réactions que je citerai plus loin tendent au contraire à montrer que ces gaz produits chimiquement et électriquement sont les mêmes.

En tout cas, on aura une idée de la quantité de peroxyde d'azote utilisé pratiquement lorsqu'on saura que, dans une usine, le blanchiment de 500 tonnes de farine a nécessité l'emploi de 85^{kg},033 d'acide nitrique de densité 1,42, et de 11^{kg},692 de sulfate ferreux. Cela correspond à une moyenne de 57 cc. de gaz NO, calculé à 0° et à 760, par kilogramme de farine à 10/0 de matière grasse, soit 70 cc. 0/0 de matière grasse.

Il faut noter que la totalité de ce gaz n'est pas utilisée: une partie s'échappe, en effet, soit par les joints des appareils, soit sans avoir réagi. Suivant la composition des farines, suivant le degré de blanchiment qu'on veut produire, on peut compter sur

une utilisation variant de 15 à 40 cc., calculés en NO par kilogramme de farine.

Lorsque, dans un flacon, on agite de la farine avec une telle proportion de gaz NO transformé en N^2O^4 par l'oxygène de l'air, on observe : 1° que les vapeurs rutilantes sont rapidement absorbées ; 2° que la teinte jaune crème de la farine est plus ou moins atténuée, ce qui correspond à un blanchiment plus ou moins prononcé. De ce fait, la composition de la farine ne semble pas modifiée ainsi que le montrent les chiffres suivants :

	Andrews.		Alsop.	
	Avant.	Après.	Avant.	Après.
Humidité.....	13.95	14.03	7.44	7.26
Acidité.....	0.033	0.033	0.038	0.038
Matières grasses....	0.58	0.61	1.016	1.030
Cendres.....	0.43	0.45	»	»
Gluten.....	8.16	8.08	11.42	11.34
Gliadine.....	69.70	70.62	59.28	60.28
Gluténine.....	30.30	29.38	40.72	41.72

Je donne ces deux exemples comme types ; toutes les analyses que j'ai faites sur de nombreux échantillons obtenus après traitement par les divers procédés, montrent que, sauf la couleur, sauf la modification de la matière grasse dont je parlerai tout à l'heure, les parties constitutives de la farine ne sont pas modifiées, ce qui permet de conclure que les qualités boulangères : levée du pain, rendement, sont les mêmes après qu'avant le traitement. Je reviendrai sur ce sujet dans le dernier chapitre.

II. — *Théorie du blanchiment.*

Les faits qui viennent d'être énumérés montrent que l'ozone pur doit être éliminé de la catégorie des gaz du blanchiment et expliquent pourquoi la pratique s'est adressée aux seuls procédés chimiques ou électriques capables de charger l'air d'une proportion plus ou moins grande de peroxyde d'azote. On peut cependant ajouter que l'expérience précédente, dans laquelle le peroxyde d'azote est remplacé par le chlore donne à tous les points de vue, des résultats identiques. Or, si, dans ce cas, le chlore agit par oxydation indirecte, il paraît étrange que l'ozone, qui est un oxydant des plus énergiques, ne provoque aucune décoloration. La question du blanchiment par oxydation reste donc douteuse.

L'expérience suivante jette sur le phénomène un trouble encore plus grand.

Si, dans deux flacons, on agite pendant quelque temps, avec du benzène, d'une part, de la farine non blanchie, d'autre part de la farine blanchie, on obtient, dans le premier cas, une liqueur nettement jaune, d'autre part une liqueur à peu près incolore.

Mais si on évapore le dissolvant pour obtenir la matière grasse, on observe que le phénomène est différent : dans le cas de la farine non blanchie on obtient l'huile de couleur jaune bien connue, dans le cas de la farine blanchie, une huile non décolorée, mais d'une couleur différente tirant sur le rouge orangé.

Si d'ailleurs on opère sur la matière grasse soit directement, ou mieux dissoute dans un dissolvant approprié comme l'éther de pétrole, et si on lui fait absorber des doses variables de produits nitreux, on voit la couleur de l'huile prendre une teinte orangée de plus en plus foncée qui, finalement tire sur le noir.

Il est bon de remarquer ici que dans le traitement direct de l'huile par le peroxyde d'azote ou le chlore, soit en employant les doses faibles correspondant à un blanchiment normal, soit en employant des doses plus fortes, on n'assiste jamais à un phénomène de décoloration proprement dit. Par conséquent, l'idée que le blanchiment serait dû à la destruction des matières colorantes de nature chlorophyllienne qui, d'après les idées admises, existent dans les huiles végétales, doit être écartée.

Le chlore produit d'ailleurs un effet semblable, avec cette différence, que la couleur orange est remplacée par une couleur verdâtre.

Le blanchiment ne paraît donc pas dû, comme on pouvait le croire, à une décoloration, pas plus qu'à une oxydation.

D'ailleurs, il est à remarquer, que, dans les farines blanchies à l'aide de peroxyde d'azote, les réactifs les plus sensibles ne permettent pas de déceler la plus petite trace de produit nitreux libre. Il semble donc que le peroxyde d'azote se soit fixé directement sur la matière grasse.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai été amené à étudier la variation des constantes chimiques de la matière grasse et en particulier de l'acidité totale, de l'acidité volatile et de l'indice d'iode. Dans une série d'essais, je me suis adressé directement à la matière grasse du germe de blé qu'après extraction, j'ai traité par des proportions variables de peroxyde d'azote. La matière a été préalablement dissoute dans l'éther de pétrole et celui-ci évaporé ensuite complètement dans un vide relatif, en présence d'un courant d'acide carbonique.

Dans une seconde série d'essais, je me suis adressé à des fari-

nes dont la matière grasse a été extraite avant et après blanchiment et soumise ensuite aux essais quantitatifs.

Voici les résultats de ces essais.

ESSAIS N° I.

1^o Traitement de 30^{gr} d'huile par 150^{cc} de gaz NO
2^o — de 25 — 500 —

	Avant.	1 ^o .	2 ^o .
Acidité totale.....	11.40	13.2	16.6
Acidité volatile.....	3.3	3.3	"
Indice d'iode.....	112.2	110.2	96

L'acidité est calculée en acide oléique.

ESSAIS N° II.

Sur des farines blanchies du commerce.

I

	Avant.	Après.
Acidité totale.....	11.28	13.04
Acidité volatile.....	1.98	2.05
Indice d'iode.....	86.44	80.79

II

Indice d'iode.....	86.10	56.70
--------------------	-------	-------

III

Indice d'iode.....	81.70	65.20
--------------------	-------	-------

De ces chiffres on peut tirer plusieurs enseignements. Le premier est que l'acidité totale augmente un peu par le blanchiment, mais pas dans des proportions considérables pour un traitement normal comme le montre le type n° 1 pour les essais n° 1 et le type 1 pour les essais n° 2. Cette acidité étant calculée en acide oléique, l'augmentation ne correspond, pour 100 de farine, qu'à environ 0,003 exprimée en acide sulfurique et on conçoit que dans le dosage normal, cette variation faible soit impossible à déterminer.

En deuxième lieu, les tableaux montrent que l'acidité volatile ne change pas, ce qui correspond bien au fait constaté, que les farines blanchies par le peroxyde d'azote ne prennent pas l'odeur caractéristique des acides gras à faible teneur en carbone.

Enfin les essais précédents permettent de constater que le traitement des matières grasses du germe et de la farine par le peroxyde d'azote abaisse leur indice d'iode et que par conséquent ce gaz

est fixé directement, saturant ainsi une partie des doubles liaisons correspondant aux acides gras non saturés que contient leur édifice moléculaire.

Cet abaissement de l'indice d'iode a été signalé par Lidoff (1) qui a étudié l'action du peroxyde d'azote à dose massive, sur diverses matières grasses telles que l'huile de lin et l'acide oléique, et montré que la fixation de ce produit sur ces matières peut abaisser leur indice d'iode jusqu'à zéro. Mais, si Lidoff a fait cette constatation et diverses autres qui n'ont aucun rapport avec l'étude actuelle et sur lesquelles par conséquent je n'insiste pas, il n'a pas signalé la modification apportée à certaines propriétés physiques des huiles par la fixation de faibles doses de peroxyde d'azote, modification qui va me permettre d'expliquer maintenant le phénomène de blanchiment qui, jusqu'ici, apparaît comme un peu paradoxal.

Pour nous rendre compte des phénomènes, observons d'abord : 1° que les farines blanches de boulangerie contiennent environ 1 0/0 de matière grasse ; 2° que 100 grammes de farine occupant un volume d'environ 150 cc., c'est dans ce volume que se trouve dilué 1 gr. d'huile de coloration jaune.

Cela fait, prenons d'une part 1 gr. d'huile de farine non blanchie et d'autre part 1 gr. d'huile de farine blanchie et dissolvons-les dans 150 cc. de benzène cristallisable, observons ensuite la dissolution à travers des tubes de même diamètre. Dans le premier cas, la dissolution sera franchement jaune, dans le second elle sera à peu près incolore. A travers les deux tubes, observons de l'amidon blanc, dans un cas il nous paraîtra jaune, dans l'autre cette couleur jaune sera considérablement atténuée. Déposons sur une plaque de porcelaine blanche, une goutte de chacune des dissolutions. Dans le cas de la farine non blanchie la goutte est nettement jaunâtre, dans le cas de la farine blanchie la goutte est incolore et la porcelaine, vue à travers, apparaît dans toute sa blancheur.

Ces expériences montrent que la fixation d'une petite quantité de peroxyde d'azote par la matière grasse diminue « l'absorption » de celle-ci, ou autrement dit augmente sa transparence, ce qui fait que la couleur de l'amidon apparaît plus blanche à travers l'huile nitrée qu'à travers l'huile non nitrée, ce phénomène correspondant, par conséquent, au blanchiment observé.

De ce qui précède, il résulte donc que le blanchiment est dû à

(1) LIDOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1893, p. 354; 1894, p. 883, p. 883; 1895, p. 1291 et 1897, p. 1024.

une modification des propriétés optiques de la matière grasse apportée par une nitruration partielle de celle-ci. Cette constatation va me permettre de préciser la nature d'une réaction caractéristique des farines blanchies.

D'après ce que nous venons de voir, déjà, le fait qu'une farine traitée par le benzène où l'éther donnera une dissolution incolore ou peu colorée, permettra de soupçonner que cette farine a été blanchie. Mais cette observation n'est plus suffisante si on songe que des produits peuvent être très peu blanchis, c'est-à-dire peuvent n'avoir fixé qu'une quantité minime de peroxyde d'azote, ou qu'à des produits naturels on a ajouté de petites quantités de produits ayant subi le traitement. Dans ces conditions, la solution benzénique ou éthérée sera encore colorée plus ou moins en jaune et rien n'avertira l'observateur de la présence des produits du blanchiment.

Mais, si on observe que la fixation du peroxyde d'azote fait passer la couleur jaune de l'huile de farine à une couleur rouge orangé plus ou moins foncée, on observe aussi que cette différence de couleur est encore plus marquée, si on compare les savons d'huile nitrée et d'huile non nitrée. C'est cette dernière observation qui permet d'établir la réaction suivante à l'aide de laquelle on peut reconnaître une farine blanchie d'une farine non blanchie.

On extrait au moyen du benzène, la matière grasse de 50 gr. de farine non blanchie — on peut prendre aussi bien comme témoin de l'huile de germes — et de 50 gr. de la farine soupçonnée. On finit l'évaporation dans deux petits vases plats de verre, à bec. On ajoute dans chacun 3 cc. d'alcool amylique pour dissoudre la matière grasse et on transvase dans deux tubes à essais de même diamètre; cela fait, on ajoute dans chaque tube 1 cc. d'alcool dans lequel on a dissous 10 gr. de potasse caustique par litre. On observe alors que dans le tube contenant l'huile de farine non blanchie la liqueur reste franchement jaune, tandis que dans le tube contenant l'huile de la farine soupçonnée, la couleur passe au rouge orangé plus ou moins foncée si la farine a été plus ou moins nitrée.

Cette réaction est assez sensible pour qu'on puisse reconnaître l'addition de 10 0/0 de produits blanchis à des produits naturels.

On peut arriver à reconnaître l'addition de 5 0/0 seulement en préparant d'abord les savons comme il est indiqué dans les traités d'analyse des matières grasses et en mettant en contact une partie aliquote de ces savons avec l'éther de pétrole. Le savon de farine

non blanchie donne avec cet éther une dissolution jaune foncée, le savon de farine blanchie donnant, au contraire, une solution incolore ou proportionnellement moins colorée.

Il est à remarquer que les diverses propriétés et réactions qui viennent d'être énumérées appartiennent aussi bien aux farines blanchies par les procédés électriques que par le procédé chimique et que, par conséquent, il y a lieu de penser, que le gaz utilisé est bien, dans tous les cas, le peroxyde d'azote.

Il était intéressant de rechercher si le chlore qui produit également un blanchiment nettement caractérisé, se comporte vis-à-vis de l'huile, comme le peroxyde d'azote. Les chiffres suivants montrent qu'il en est bien ainsi. Pour les obtenir, on a traité 30 gr. d'huile de germes par 150 cc. de chlore, ce qui correspond à un blanchiment relativement faible.

	Avant.	Après.
Acidité totale.....	12.7	13.4
Acidité volatile.....	0	0.5
Indice d'iode.....	118	115

Enfin, j'ai indiqué précédemment que l'expérience montre que l'ozone n'est pas un agent de blanchiment. Il était donc intéressant de rechercher, si, vis-à-vis des constantes de la matière grasse, l'ozone se comporte ou non de la même manière que le peroxyde d'azote et le chlore. Pour cela on a traité pendant trois jours un échantillon d'huile de germes par un courant faible d'oxygène ozonisé produit au moyen d'un appareil à effluve de Berthelot dont la bobine était actionnée par un courant d'une différence de potentiel de 8 volts. On a mesuré la variation des constantes après 24 heures et après trois jours.

	Avant.	Après 24 heures.	Après 3 jours.
Acidité totale.....	12.7	12.7	12.8
Acidité volatile.....	0	0.8	2.7
Indice d'iode.....	118	123	123

Ce tableau montre bien la différence d'action de l'ozone puisqu'il indique une augmentation de l'indice d'iode au lieu d'une diminution. De plus il montre bien la formation de ces acides volatils, à faible teneur en carbone, qui donnent à la farine l'odeur caractéristique que j'ai signalé au début de ce travail. Ces acides semblent se former aux dépens des acides gras fixes.

Les études qui précèdent montrent donc que le blanchiment par le peroxyde d'azote se différencie nettement du blanchiment bien connu attribué au vieillissement des farines pendant la conservation. Contrairement au premier, celui-ci en effet, s'accompagne toujours d'une augmentation d'acidité qui après 4 mois, porte celle-ci au double environ de l'acidité primitive. De plus, cette augmentation d'acidité s'accompagne d'un abaissement de l'indice d'iode, ainsi que l'indique le tableau suivant :

	Indice d'iode.	
	Primitif.	Après 4 mois.
Echantillon 1.....	86.10	84.08
— 2.....	86.60	79.38
— 3.....	88.60	83.82

Ces deux observations, augmentation de l'acidité totale, diminution de l'indice d'iode, montrent que l'action lente de l'oxygène de l'air, durant le vieillissement, est différente de l'action brutale de l'oxygène ozonisé. De plus, dans ce cas encore, ce n'est pas par la destruction des matières colorantes de l'huile que le blanchiment se produit, mais aussi par un phénomène physique qui est le suivant. On sait que, dans un liquide coloré comme une huile végétale, l'huile de lin par exemple, l'addition d'une poudre blanche comme le carbonate de chaux, diminue la coloration du produit résultant, sans cependant toucher à la coloration réelle du produit initial. La coloration blanc grisâtre du mastic des vitriers, comparée à la coloration de l'huile de lin qui a servi à le préparer, donne une idée de cet état de choses.

Or, l'oxydation de l'huile de farine, durant le vieillissement, donne naissance, suivant un phénomène bien connu, à des acides gras fixes, blancs, dont la formation correspond comme précédemment à une diminution de la coloration jaunâtre de la matière grasse au milieu de laquelle des acides se sont formés. C'est donc à cette diminution de coloration, toute apparente comme on le voit, qu'est dû le blanchiment des produits farineux durant la conservation.

Il y a lieu de remarquer également que la production de ces acides gras a pour effet d'épaissir l'huile, d'augmenter, comme on dit, sa viscosité. C'est le contraire qui se produit par l'action de doses faibles de peroxyde d'azote qui conduit, à une diminution de la viscosité. Cette observation permet encore de différencier le blanchiment proprement dit du vieillissement. On peut ainsi établir le tableau comparatif suivant :

	INDICE D'IODE.	ACIDITÉ totale.	ACIDITÉ VOLATILE.	VISCOSITÉ.
Action de N^2O^4	Diminue.	Reste fixe.	Reste fixe.	Diminue.
— du vieillissement (1).. d°		Double.	Augmente un peu.	Augmente.
— de l'ozone pur.....	Augmente.	Reste fixe.	Augmente beaucoup.	d°
(1) Après 4 mois.				

Ces observations montrent bien qu'il ne s'agit pas ici d'une réaction de solidification analogue à la réaction élaïdique; Egorof (1) a d'ailleurs montré, par l'étude de l'action de N^2O^4 sur l'acide oléique, que cette réaction ne se produit qu'après une addition de peroxyde d'environ 2,8 0/0 du poids de l'acide.

III. — *Les produits qu'on peut blanchir.*

Il résulte de ce qui précède que, l'ozone étant écarté, le peroxyde d'azote reste l'agent général du blanchiment. Je n'insiste pas sur l'emploi du chlore, qui, à cause de son mode de préparation spécial, de son difficile maniement, n'a pas beaucoup de chance de pénétrer dans le moulin, si toutefois les procédés de blanchiment s'y implantent définitivement.

Sur quels produits de la mouture le peroxyde d'azote peut-il exercer un blanchiment efficace? Tel est le problème que nous devons maintenant examiner.

Tout d'abord, l'expérience montre que si les farines supérieures, absolument exemptes de débris d'enveloppe ou de son, se blanchissent au gré de l'opérateur, le blanchiment devient cependant de plus en plus difficile au fur et à mesure que s'élève la proportion des impuretés cellulosiques. C'est ainsi, par exemple, que si les farines dites « boucles » peuvent encore être améliorées en couleur, les farines « deuxièmes » ne subissent, du fait de l'action des gaz, qu'une modification à peine appréciable et cela quelles que soient la proportion et l'activité du mélange gazeux employé.

C'est encore la variation de l'indice d'iode qui va nous donner la clef de cette énigme.

J'ai pris, dans un moulin, trois farines, l'une « supérieure », l'autre dite « boucle », la troisième dite « deuxième », provenant

(1) EGOROF, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1903, t. 85, p. 973-998.

du même blé. Ces farines avaient, en matière grasse, la composition suivante :

Supérieure.....	0.81 %
Boucle.....	0.86
Deuxième.....	1.25

Un kilogramme de la première ayant été traité par 45 cc. de gaz NO (vol. à 15° et à 760 mm.) les autres ont reçu proportionnellement 48 cc. et 70 cc. Dans ces conditions, la couleur de la farine supérieure a été sensiblement améliorée, la couleur de la farine boucle l'a été proportionnellement moins et la couleur de la farine deuxième n'a pas été sensiblement modifiée.

Examinons maintenant la variation de l'indice d'iode.

	Avant.	Après.	Différence.
Supérieure.....	86.1	56.7	29.4
Boucle.....	86.6	82.1	4.5
Deuxième.....	88.8	88.1	0.7

Ce tableau montre que la matière grasse a fixé d'autant moins de peroxyde d'azote qu'elle était plus impure et, d'après la théorie que j'ai exposée précédemment, cela explique pourquoi le blanchiment a été en diminuant d'une farine à l'autre.

Dans ces conditions et surtout lorsqu'il s'agit de farines très impures, que devient le peroxyde d'azote? L'expérience suivante va le montrer.

J'ai pris une farine blanche du commerce et j'ai déterminé l'indice d'iode de sa matière grasse ; puis je l'ai traitée par 75 cc. de gaz NO par Kg et j'ai de nouveau déterminé l'indice. J'ai, répété les mêmes opérations sur un autre échantillon de la même farine, mais après lui avoir incorporé 3 0/0 de son très finement pulvérisé.

Voici les résultats obtenus :

	Indice d'iode.		Différence.
	Avant.	Après.	
Farine blanche.....	81.70	65.20	16.5
La même avec 3 0/0 de son.	81.70	73.60	8.1

C'est donc à la présence du son qu'est due la diminution de la proportion de peroxyde d'azote fixé, partant la diminution du blanchiment. Il est probable que c'est la cellulose qui, dans ce cas, fixe le gaz, en formant de l'oxycellulose insoluble et des produits solubles divers non caractérisés, ainsi que l'indiquent Cross et Bevan (la Cellulose p. 95). D'ailleurs, si, dans un flacon contenant du peroxyde d'azote, on ajoute quelques petites pelotes de coton

hydrophile légèrement humide et qu'on agite, presque instantanément le peroxyde est absorbé.

Au point de vue pratique, les conséquences de ces expériences sont fort importantes. Elles montrent, en effet, que le blanchiment ne pourra s'appliquer qu'aux passages de la mouture que le meunier, par le sassage et le blutage, pourra débarrasser de l'excès des impuretés cellulosiques et qu'ainsi le problème du blanchiment envisagé comme devant éliminer les farines inférieures, est lié directement au perfectionnement du travail des bas-produits du moulin.

IV. — *La conservation des produits blanchis.*

Les farines sont sujettes à diverses altérations telles que celles provoquées par le développement de moisissures spéciales et l'apparition de larves d'insectes et de papillons. Mais ces altérations sont peu fréquentes, surtout lorsque le temps qui s'écoule entre la fabrication et la vente n'est pas trop prolongé.

Il n'en est pas de même de l'altération due à l'oxydation de la matière grasse; celle-ci est normale dans tous les produits, elle se poursuit journellement pour donner naissance à des acides gras dont la proportion va sans cesse en augmentant. Or, ces acides gras ont une action destructive de l'élasticité du gluten si bien que, lorsque leur proportion s'élève par trop, les farines perdent complètement leur valeur boulangère et prennent une odeur rance caractérisée.

Le blanchiment, autrement dit, la fixation sur l'huile d'une petite quantité de peroxyde d'azote diminue-t-elle la faculté d'oxydation de la matière grasse? Tel est le problème que je me suis posé et qui paraissait, en tous cas, le plus important à résoudre.

Pour cela, j'ai eu recours aux trois farines « supérieure » « boucle » et « deuxième » dont je parlais tout à l'heure et qui se trouvaient blanchies par moi dans des conditions comparables. Ces farines ont été conservées 4 mois en boîtes de fer blanc suivant deux séries, l'une à la température de 15°; l'autre à 30°. Après ces quatre mois, l'acidité a été comparée à l'acidité primitive, ainsi que l'indique le tableau suivant :

	Acidité primitive.	Acidité après 4 mois.	
		à 15°.	à 30°.
Supérieure non blanchie ..	0.036	0.059	0.063
— blanchie	0.036	0.036	0.036
Boucle non blanchie	0.048	0.068	0.072
— blanchie	0.048	0.054	0.054
Deuxième non blanchie ...	0.060	0.112	0.127
— blanchie	0.060	0.093	0.108

Ce tableau montre que l'influence du peroxyde d'azote combiné à la matière grasse retarde l'oxydation de celle-ci. En effet, toujours, l'acidité des farines non blanchies a été trouvée, après quatre mois, supérieure à l'acidité des farines blanchies et la comparaison des chiffres relatifs aux trois types montre que l'acidité dans les farines blanchies, a augmenté d'autant plus que la matière grasse a moins fixé de peroxyde d'azote.

Bien que cette action ne soit très sensible que dans le cas de la farine supérieure, on peut dire, néanmoins, que le blanchiment retarde l'oxydation et qu'il semble, par conséquent, favoriser la conservation de la farine.

Cette conclusion se retrouve encore si on examine des farines blanchies du commerce comme le montre le tableau suivant :

	Acidité.	
	Primitive.	Après 4 mois.
Supérieure non blanchie.....	0.034	0.059
— blanchie Alsop.....	0.034	0.049
— blanchie Teisset....	0.034	0.049
— non blanchie.....	0.033	0.057
— blanchie Andrews...	0.033	0.046

Il était également intéressant de rechercher quelle action le le peroxyde d'azote peut avoir, à la dose employée, sur les diastases oxydantes et saccharifiantes de la farine. En ce qui concerne les oxydases, la réaction de la teinture de gaïac semble indiquer que leur action n'est détruite en aucune façon. Il paraît en être de même pour l'amylase. Pour résoudre ce dernier problème, j'ai traité 100 gr. de farine de malt par 20 cc., c'est-à-dire par un grand excès de gaz NO transformé par l'oxygène de l'air en N^2O^4 . Cela fait, j'ai mis en contact dans 3 petits ballons 200 cc. d'eau, 20 gr. de farine ordinaire et 1 gr. de farine de malt nitrée ; ces trois petits ballons ont été maintenus pendant deux heures à la température de 56° dans un bain-marie, en même temps qu'un ballon témoin dans lequel la farine de malt nitrée a été remplacée par 1 gr. de farine non nitrée. On a, chaque dans cas, pesé l'extrait obtenu qu'on a rapporté à 100. On a ainsi obtenu :

	Extrait 0/0.
Témoin.....	14.64
Expérience I.....	14.16
— II.....	14.52
— III.....	14.24

On peut conclure de ces chiffres que le blanchiment n'a aucune action sur l'activité diastasique de la farine.

V. — *Le blanchiment au point de vue économique.*

A son apparition, le blanchiment des farines a été, aussi bien en France qu'à l'étranger, l'objet de nombreuses discussions; combattu violemment par les uns, il a été, au contraire, exalté par les autres et représenté comme le procédé qui devait faire disparaître du moulin tous les bas produits et permettre au meunier de n'extraire du blé que de la farine blanche.

L'étude qui précède, permet de remettre les choses au point et d'envisager la question avec le sang-froid nécessaire en pareille matière.

Tout d'abord, le blanchiment est-il nuisible au point de vue hygiénique? Ici, le problème se présente sous deux aspects différents.

Dans le premier cas, il se pose de la façon suivante: a-t-on le droit, pour n'importe quel motif de traiter, par un produit chimique quelconque, un produit naturel, alimentaire comme la farine? Dans ce cas, le blanchiment n'est qu'une particularité d'un cas plus général qui pourrait s'appeler: « De l'application des produits chimiques au traitement des matières alimentaires » et tous ceux qui ont étudié la question de près savent qu'elle ne pourra pas être résolue d'un trait de plume, ou qu'au demeurant, elle ne pourra être tranchée par la négative sans envisager des exceptions en faveur desquelles les intéressés seront appelés à faire valoir leurs droits.

Dans le second cas, et étant donné ce qui précède, la question se présente devant les hygiénistes de la façon suivante: « Etant reconnu que le blanchiment est le résultat de la fixation, sur la matière grasse de la farine d'une quantité de peroxyde d'azote variant de 20 à 50 milligr. par kg. de farine, soit 15 à 38 milligr. par kg de pain, l'ingestion répétée de ces quelques milligrammes est-elle capable de nuire à la santé du consommateur? » En face de ce problème, on conçoit que les chimistes s'arrêtent et laissent aux physiologistes le soin de le résoudre.

Envisageons maintenant, le côté industriel de la question: il est certain, tout d'abord, que le pain de farine blanchie a une nuance différente de celle du pain de farine non blanchie; la nuance jaunâtre de celui-ci est atténuée et fait place à une nuance plus blanche; mais il paraît que c'est aux dépens de la finesse de goût de

l'aliment. On a, en effet, soumis à l'appréciation des aveugles des pains de farine blanchie et non blanchie, et les aveugles ont toujours fait la différence, donnant la préférence aux pains de produit naturel. Il semble donc que, dans cette voie, le maintien du *statu quo* soit préférable.

Reste la question de l'augmentation de la quantité de farine blanche qu'on peut extraire d'un blé donné. Ici encore, il est difficile de se prononcer sûrement parce que, les diagrammes de mouture variant d'un moulin à l'autre, ce qui serait vrai pour une usine ne s'appliquerait pas à la suivante.

Mais ce qu'on peut dire et ce que montre l'étude précédente et en particulier le chapitre III, c'est que, le blanchiment ne s'appliquant qu'à l'amande farineuse, on ne pourra relever la teinte des farines inférieures — toujours plus riches en matières grasses et par conséquent plus colorées que les farines supérieures provenant du centre du grain — pour les rapprocher de la teinte des farines supérieures qu'en les débarrassant le plus possible des débris cellulósiques qui les souillent et sur lesquelles le peroxyde d'azote reste sans effet. Pour pénétrer dans le moulin et au risque de ne s'appliquer qu'aux farines de qualité dont la teinte actuelle flatte très favorablement nos yeux, le blanchiment devra donc s'accompagner d'un perfectionnement dans le travail de purification des produits, partant d'un perfectionnement des opérations de sassage et de blutage.

Sous cet aspect et non sous l'aspect d'un progrès direct, le blanchiment peut donc être considéré comme un stimulant qui contribuera probablement à faire accomplir, à l'industrie meunière une nouvelle étape sur le chemin qu'elle poursuit depuis ses origines et qui la conduit, de perfectionnement en perfectionnement, à une extraction de plus en plus complète, à l'état pur, de l'amande farineuse du grain de froment.

(Laboratoire de chimie industrielle du Conservatoire national des Arts et Métiers.)

**N° 60. — Contribution à l'étude du bismuth ;
par MM. J. ALOY et P. FRÉBAULT.**

Nous avons entrepris l'étude de quelques combinaisons du bismuth. Dans ce premier mémoire nous faisons connaître les résultats de nos recherches relatives aux sels halogénés et aux oxydes.

Combinaisons de BiCl^3 et BiBr^3 avec les chlorures et bromures alcalins. — Les chlorures et bromures doubles de bismuth et des métaux alcalins ont été préparés par Jacquelin (1), Arppe (2), Rammelsberg (3), Brigham (4) par évaporation d'un mélange de solution des constituants. Les sels ainsi obtenus ne possèdent pas une composition constante ; le rapport du bismuth au métal alcalin et la teneur en eau de cristallisation varient suivant des conditions difficiles à préciser.

Nous avons produit les mêmes combinaisons en opérant par voie sèche et fixant directement les vapeurs de BiCl^3 et BiBr^3 sur des chlorures et bromures alcalins. Ce procédé avait été indiqué par Moissan dans l'étude du chlorure double $\text{UCl}^4, 2\text{NaCl}$ et étendu par l'un de nous à la préparation des divers chlorures et bromures ternaires alcalins.

Chlorure double $\text{BiCl}^3, 2\text{KCl}$. — La préparation de ce composé s'effectue dans un tube en verre de Bohême placé sur une grille à gaz. Le chlorure de bismuth est produit à l'une des extrémités du tube en dirigeant un courant de chlore sec sur du bismuth chauffé vers 250° , les vapeurs de chlorure entraînées par le chlore viennent se fixer sur le chlorure de potassium placé dans une série de nacelles portées au rouge sombre. Le chlorure alcalin se colore d'abord en brun puis la masse fond et dès que la réaction est complète dans la première nacelle l'action s'étend successivement à celles qui suivent.

Ainsi préparé le chlorure double de bismuth et de potassium forme une masse cristalline de couleur jaune ambrée. Il est déliquescent mais beaucoup moins altérable que le chlorure BiCl^3 , l'eau en excès le décompose avec formation d'oxychlorure.

La solution chlorhydrique abandonne par évaporation lente des octaèdres de chlorure double hydraté.

La composition du sel anhydre correspond à la formule $\text{BiCl}^3, \text{KCl}$.

Analyse.

			Théorie pour $\text{BiCl}^3, 2\text{KCl}$.
Bismuth	44.7	44.8	44.9
Potassium	16.6	16.4	16.8
Chlore	38.3	38.4	38.3

(1) JACQUELAIN, *Ann. Chim. Phys.*, 1837, t. 66, p. 113.

(2) ARPPE, *Berz. Jahresb.*, 1845, t. 25, p. 284

(3) RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.*, 1858, t. 106, p. 145.

(4) BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.*, 1893, t. 14, p. 164.

Bromure double $\text{BiBr}^3, 2\text{KBr}$. — Ce sel se prépare comme le chlorure double correspondant. Des vapeurs de brome sec et pur entraînées par CO^2 , sont dirigées sur du bismuth fondu, le bromure BiBr^3 , vient ensuite se fixer sur le bromure de potassium chauffé au rouge. Après la réaction on laisse refroidir dans un courant de gaz carbonique.

Le bromure double de bismuth et de potassium est nettement cristallin. Il est plus coloré que le chlorure $\text{BiCl}^3, 2\text{KCl}$: quand on le chauffe il devient jaune foncé puis brun rouge et fond vers 600° sans émettre de vapeurs. L'eau le décompose en oxybromure de bismuth et bromure de potassium.

Sa composition correspond à la formule $\text{BiBr}^3, 2\text{KBr}$.

Analyse.			Théorie.
Bismuth.....	29.9	30.0	30.4
Brome.....	58.4	58.9	58.2

Le chlorure BiCl^3 et le bromure BiBr^3 s'unissent également par voie sèche aux chlorures et bromures de sodium et de lithium.

Bromhydrate de bromure de bismuth $\text{BiBr}^3, 2\text{HBr}, 4\text{H}^2\text{O}$. — Le bromure de bismuth est beaucoup plus soluble dans l'acide bromhydrique que dans l'eau. En dissolvant jusqu'à refus le BiBr^3 dans l'eau saturée de HBr , et refroidissant ensuite à -10° l'on voit apparaître dans la liqueur des aiguilles jaunes miroitantes constituées par du bromhydrate de bromure de bismuth.

Ce sel est déliquescent et très altérable. il se décompose immédiatement à l'air en perdant de l'acide bromhydrique. Pour en faire l'analyse nous avons produit une assez grande quantité de cristaux dans un tube à essai, nous avons ajouté du kaolin bien tassé puis nous avons retourné le tube. Lorsque l'eau-mère a été absorbée nous avons sectionné le tube d'un coup de lime puis dosé le bismuth et le brome.

Les résultats analytiques s'accordent suffisamment avec la formule $\text{BiBr}^3, 2\text{HBr}, 4\text{H}^2\text{O}$.

Analyse.			Théorie.
Bismuth.....	31.22	31.46	30.51
Brome.....	57.80	57.62	58.6

Combinaisons de l'acide bismuthique. — Les combinaisons de l'acide bismuthique sont très mal connues ; l'existence des bismu-

hates admise par Jacquelain (1), Arppe (2), Hoffmann (3), André (4) et a été contestée par Stanislas Meunier (5), Muir (6) Robbs et Carnegie et d'autres auteurs.

Les méthodes fondamentales de préparation de ces sels consistent soit à peroxyder l'oxyde de bismuth, en le maintenant à l'air dans un alcali en fusion, soit en faisant arriver un courant de chlore dans une solution alcaline tenant l'oxyde en suspension.

Nous avons repris cette dernière méthode en la modifiant : Dans une solution alcaline (potasse ou soude) concentrée on fait passer un courant de chlore et dans la liqueur bouillante on laisse tomber goutte à goutte une solution d'azotate de bismuth dans l'acide azotique. L'oxyde de bismuth qui prend naissance au contact de l'alcali est peroxydé au moment même de sa formation. Lorsque tout le nitrate a été décomposé on décante et on lave rapidement à l'eau froide.

Il reste un résidu amorphe rouge grenat insoluble mais que l'eau détruit à la longue en enlevant le métal alcalin. L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore, l'acide azotique dilué enlève le potassium ou le sodium et laisse une poudre rouge constituée par de l'acide bismuthique.

La composition de ces sels peut être exprimée par les formules BiO^3K , BiO^3Na , mais on trouve toujours à l'analyse un déficit en métal alcalin d'autant plus considérable que les lavages ont été plus prolongés.

Le baryum donne dans les mêmes conditions une combinaison $\text{BiO}^3)^2\text{Ba}$ de couleur jaune mais beaucoup plus altérable que les précédentes.

Combinaisons complexes d'acide bismuthique. — L'état amorphe et le peu de stabilité des composés déjà décrits ne permettant pas de décider de l'existence des bismuthates nous avons essayé de produire ces sels en peroxydant l'oxyde de bismuth par l'eau oxygénée en présence d'alcali.

Dans une dissolution bouillante de potasse ou de soude l'on fait tomber goutte à goutte une solution azotique de nitrate de bis-

(1) JACQUELAIN, *loc. cit.*

(2) ARPPE, *Pogg. Ann.*, 1845, t. 64, p. 237.

(3) HOFFMANN, *Liebig's Ann.*, 1885, t. 223, p. 110.

(4) ANDRÉ, *Comptes rendus*, 1891, t. 113, p. 860.

(5) Stanislas MEUNIER, *Comptes rendus*, 1865, t. 60, p. 557 et 1233.

(6) MUIR et ROBBS, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1882, t. 39, p. 61. — MUIR et CARNEGIE, *Journ. of the Chem. Soc.* 1889, t. 55, p. 143.

muth additionnée d'un excès d'eau oxygénée. On obtient ainsi des combinaisons cristallisées en aiguilles de 2 mm. à 1 cent. appartenant au système du prisme oblique. La coloration varie avec la concentration de l'alcali : elle est brun chocolat avec des solutions de $1/12$ à $1/5$, chamois avec la solution à $1/3$ et jaune foncé avec la solution à $1/1$.

Tous les cristaux sont anhydres, insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis et décomposables par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore.

De nombreuses analyses de ces composés nous ont montré que les rapports du bismuth à l'oxygène sont à peu près identiques et correspondent à la formule Bi^4O_7 , la teneur en métal alcalin est toujours très faible. L'on peut interpréter ces résultats en rattachant les sels précédents à l'acide orthobismuthique BiO^4H^3 dans lequel les trois atomes d'hydrogène seraient remplacés par le radical bismuthyle, l'oxyde Bi^4O_7 aurait la constitution d'un orthobismuthate de bismuthyle $\text{BiO}^4(\text{BiO})^3$. En présence de solutions alcalines concentrées un atome de métal alcalin peut se substituer au radical BiO pour donner naissance à des polybismuthates, $\text{BiO}^4(\text{BiO})^2\text{K}$; $\text{BiO}^4(\text{BiO})^3$, $\text{BiO}^4(\text{BiO})^2\text{K}$ etc., etc... en général très complexes.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de Paris. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 6 DÉCEMBRE 1905.

Présidence de M. Maurice DESBIEF.

M. URBAIN a déposé un pli cacheté à la date du 29 novembre 1905 entre les mains du secrétaire.

M. PERDRIX expose qu'en mettant en ordre les notes scientifiques de M. DUVILLIER, il a retrouvé une note non publiée concernant la préparation et les propriétés de l'acide diméthyl- α -amidobutyrique (diméthyl-1-aminoéthanoïque). Cet acide qui résulte de l'action de la diméthylamine sur l'acide bromobutanoïque est purifié en faisant son sel de cuivre. M. Perdrix indique quelles sont, d'après le travail de M. Duvillier, les propriétés de cet acide et d'un certain nombre de ses combinaisons.

M. RIVALS fait connaître les résultats obtenus par la Commission technique instituée par le syndicat des Fabricants de savons en vue d'étudier les caractères analytiques des huiles de coprah. Ces résultats qui seront publiés *in-extenso* dans le *Bulletin de la Société scientifique industrielle de Marseille*, sont les suivants :

Vingt deux échantillons de graines de provenances diverses reconnues parfaitement saines et marchandes, ont été pressés au laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des sciences en vue de se procurer des échantillons parfaitement authentiques. Ces huiles ont été soumises à l'examen des membres de la Commission de façon à éliminer l'influence des erreurs personnelles.

L'acidité évaluée en 0/0 d'acide oléique a varié de 0,5 à 12 avec une valeur moyenne de 5.

Parmi les nombreux caractères proposés pour reconnaître la pureté des huiles de coprah les deux plus typiques sont l'indice d'iode et l'indice de Ferrier.

Le premier est, pour toutes les huiles de graines constamment supérieur à 85; il descend à 11 pour le palmiste. Pour les huiles de coprah examinées il a varié de 8 à 9,5. L'indice d'iode est donc le caractère le plus sensible de la pureté des huiles de coprah, c'est-à-dire le plus apte à déceler une adultération banale par quelques centièmes d'huiles de graines.

L'indice de Ferrier, nombre de centimètres cubes de soude normale nécessaires pour saturer 5 gr. d'acides gras insolubles, en vue d'en déduire leur poids moléculaire moyen, est aussi tout à fait caractéristique pour le coprah. Cet indice est voisin de 18 pour les huiles de graines, il s'élève à 22 pour le palmiste et à 24,2 pour le coprah.

Il résulte des analyses faites par la Commission que pour les 22 huiles examinées, les écarts pour divers chimistes opérant sur le même échantillon ont été à peu près du même ordre de grandeur que ceux obtenus par un même chimiste opérant sur les divers échantillons. L'indice de Ferrier est donc remarquablement constant, si on adopte un mode opératoire uniforme. Il a varié de 24 à 24,2 et est descendu exceptionnellement à 23,9. L'altération spontanée des huiles ou encore une mauvaise préparation des acides gras, peuvent provoquer la formation de lactones ou d'anhydrides qui abaissent l'indice de Ferrier.

On fera bien alors de prendre l'indice de saponification des acides gras (et non de l'huile) c'est-à-dire ébullition avec un excès connu de potasse alcoolique demi-normale et titrage en retour avec HCl demi-normal. M. Taurel a trouvé ainsi des nombres compris entre 24,2 et 24,3. L'indice de Ferrier est donc le caractère le plus constant des huiles de coprah; c'est aussi celui qui en mesure la valeur pratique puisque c'est à la faible valeur du poids moléculaire des acides gras que les savons de coprah doivent leurs propriétés spéciales.

Sur la proposition de M. GLADYSZ, la Société décide de mettre à l'étude la question, très importante pour l'industrie locale, de l'épuration des eaux destinées à l'alimentation des chaudières. Une commission est nommée à cet effet.

SÉANCE DU 24 JANVIER 1906.

Présidence de M. Maurice DESBIEF.

Conférence de M. Paul JEANCARD sur les parfums, leur industrie, leurs applications. Le conférencier, après un exposé rapide de l'état actuel de l'industrie des parfums, montre que les parfums synthétiques, en vulgarisant le goût de la parfumerie, ont aidé au développement de l'industrie des parfums naturels. Il donne alors des détails fort intéressants sur la statistique de la production mondiale (les chiffres ont été publiés dans le *Sémaphore* du 1^{er} février) et termine en déplorant qu'au contraire de ce qui se fait à l'étranger, la collaboration ne soit pas plus intime entre les parfumeurs du littoral et les savonniers marseillais.

SÉANCE DU 7 MARS 1906.

Présidence de M. PERDRIX.

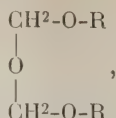
Le président est heureux d'annoncer à ses collègues que le groupe de Marseille a reçu de M. Ferrier une subvention de 50 francs, de MM. Mante et C^{ie} une subvention de 250 francs pendant 3 ans, de M. Maurice Desbief, président du groupe une subvention de 100 francs, de la *Société nouvelle des raffineries de Saint-Louis* une subvention de 100 francs. La Société vote des remerciements à ces généreux bienfaiteurs.

M. CHANCEL met la société au courant des travaux de la commission d'étude pour l'épuration des eaux d'alimentation des chaudières.

M. BERG expose ses recherches sur l'*élatérine*. Le poids moléculaire de ce corps, déterminé par la méthode cryoscopique ainsi que par des méthodes chimiques indirectes, montre que la formule indiquée par Zwenger en 1842, $C^{20}H^{28}O^5$, doit être modifiée et remplacée par $C^{28}H^{38}O^7$. L'*élatérine* donne un dérivé diacétyle et se dédouble sous l'action de la potasse, en acide acétique et *élatéridine*, corps à allures phénoliques. Ce dernier, sous l'action ultérieure de la potasse, donne un acide : l'acide *élatérique*.

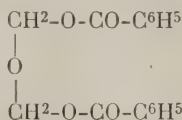
M. DESCUDÉ, poursuivant l'étude de l'oxyde de méthyle bichloré

symétrique $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$, a pu obtenir les éthers-oxydes bi-méthyléniques de formule :



en faisant agir le sodium sur un mélange de 2 mol. d'alcool et de 1 mol. d'oxyde de méthyle bichloré en présence d'un grand excès d'éther anhydre. La proportion de formal correspondant obtenue est alors très réduite.

Les sels alcalins des acides organiques réagissent très commodément; en particulier, avec les benzoates, on obtient de fines aiguilles fondant à 46-47° de dibenzoate



Le groupement fonctionnel $-\text{OCH}_2\text{Cl}$ se comporte à la fois comme un chlorure d'acide et comme un chlorure d'alcool; toutefois son activité qui est atténuée dans le premier cas, se trouve exaltée dans le second. En tant que chlorure d'acide, on peut fixer de l'aldéhyde formique et créer $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$, ce qui se fait directement en matras scellé à 100°.

Le nouveau groupement pouvant réagir à son tour, on prévoit que la réaction sera complexe; il se forme en effet plusieurs composés sur lesquels l'auteur reviendra.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 61. — Essais de préparation des sous-sels de calcium ; par MM. GUNTZ et Henry BASSETT Junior.

Jusqu'à présent, les sous-sels des métaux alcalino-terreux n'ont pas été l'objet de nombreuses recherches; toutefois, quelques auteurs, au cours de leurs travaux, ont fait des observations qui leur semblaient permettre de conclure à l'existence de ces composés.

« Le calcium, dit Moissan (1), réduit l'iodure de calcium en fusion; le métal disparaît et il se produit un sous-sel de couleur rouge. Nous avons du reste obtenu le même composé en cristaux rouges transparents dans l'électrolyse de l'iodure de calcium. Le chlorure de calcium fournit une réaction semblable ».

Borchers et Stockem (2), dans leur note sur la préparation du calcium par l'électrolyse du chlorure fondu, signalent l'obtention, en chauffant le calcium avec du chlorure de calcium, à l'abri de l'air, de cristaux rouges auxquels leurs analyses leur ont permis d'attribuer la formule CaCl .

Les échecs nombreux auxquels se sont heurtés les savants qui ont tenté de préparer le baryum par électrolyse de ses sels fondus, ont été en général attribués à la formation, dans l'électrolyse, de sous-sels de formule BaX , où X représente un halogène. M. Guntz (3), dans le but de vérifier cette hypothèse, a préparé les sels doubles $\text{BaX} \cdot \text{NaX}$ en faisant réagir le sodium sur les composés halogénés du baryum à la température du rouge clair. Plus récemment, M. Røederer (4) a réussi à obtenir, par la même méthode, un composé auquel il attribuait la formule $\text{SrCl} \cdot \text{NaCl}$; toutefois, la proportion de sous-sel contenu dans la masse ne dépassait jamais 45 0/0.

Vu l'intérêt théorique que présenteraient ces sous-sels et le rôle important que la plupart des auteurs leur ont attribué dans l'électrolyse des sels fondus des métaux alcalino-terreux, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier d'un peu plus près cette question et nous avons essayé de préparer les sous-sels du calcium à l'état de pureté.

Cette étude nous a donné des résultats inattendus, car nous n'avons pu obtenir des sous-sels de calcium purs dans les conditions, d'ailleurs assez variées, dans lesquelles nous avons opéré. Les produits que nous avons obtenus, avaient cependant bien l'apparence des produits décrits par Moissan et Borchers; toutefois, une analyse approfondie nous a amené à la conclusion que les propriétés de ces produits étaient dues à la présence, dans leur masse, d'un mélange de chaux et d'hydruure de calcium en proportions moléculaires, dû à l'action de l'humidité sur le calcium. Nos essais nous ont en outre montré une fois de plus jusqu'à quel point les résultats obtenus avec les métaux alcalino-terreux sont délicats

(1) *Ann. Chim. Phys.* (7), 1899, t. 18, p. 306.

(2) *Zeit. f. Electroch.*, 1902, t. 9, p. 757.

(3) *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 29, p. 5 496.

(4) Communication privée de M. Røederer.

à interpréter, étant donnée la grande facilité avec laquelle ces métaux se combinent à la plupart des gaz connus.

Dans les pages qui suivent, nous donnerons d'abord un récit des essais infructueux que nous avons faits pour obtenir les sous-sels en chauffant un mélange de sel et de métal dans le vide ou dans une atmosphère de méthane, indiquant ensuite les résultats obtenus dans l'argon.

Dans toutes les expériences où nous nous sommes servis de tubes de porcelaine, nous avons employé la méthode de chauffage électrique préconisée par l'un de nous (1) en ne négligeant aucune des précautions indiquées dans la note sur la préparation du baryum (2).

Expériences préliminaires (3). — Dans la première expérience, nous avons chauffé dans un tube de porcelaine un mélange de calcium et de chlorure de calcium contenu dans une nacelle de fer soigneusement nettoyée. Avant de commencer à chauffer, on fait le vide dans l'appareil et on laisse fonctionner la trompe pendant toute la durée de l'expérience. En ouvrant le tube après le refroidissement, on constate que la plus grande partie du calcium s'est sublimée sur les parois du tube qui est légèrement attaqué. La nacelle ne contient plus de métal libre et le volume d'hydrogène dégagé par le produit, correspond à 3,2 0/0 de sous-sel.

Dans une autre expérience, nous avons d'abord chauffé le mélange de calcium et de chlorure dans l'hydrogène. On obtient ainsi un mélange intime de chlorure de calcium et d'hydrure fondu. Nous pensions qu'en faisant ensuite le vide dans l'appareil, nous pourrions dissocier l'hydrure et que le calcium ainsi préparé à l'état naissant, si toutefois on peut s'exprimer ainsi, réagirait plus facilement sur le sel pour donner le sous-chlorure. Il n'en est rien, et le calcium obtenu de cette façon se sublime tout simplement sur les parois du tube, en laissant dans la nacelle un résidu ne dégageant pas l'hydrogène au contact de l'eau.

M. Moissan (4) ayant montré qu'au rouge le méthane est sensiblement sans action sur le calcium, nous avons opéré dans une atmosphère de méthane, retardant ainsi la sublimation du calcium et lui permettant de réagir à une température plus élevée sur son

(1) *Journ. de chim. phys.*, 1903, t. 1, p. 177.

(2) *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. 29, p. 483.

(3) Dans ces expériences, nous nous sommes contentés de mesurer l'hydrogène dégagé pour avoir une idée de la composition du produit, mais nous n'avons pas fait d'analyses complètes.

(4) *Ann. Chim. Phys.* (7), 1899, t. 18, p. 311.

sel. Le méthane était obtenu par l'action de l'eau bouillante sur le carbure d'aluminium.

Le mélange de calcium et de chlorure, chauffé comme à l'ordinaire dans le tube de porcelaine qui, cette fois, était rempli de méthane, a été transformé finalement en un mélange de chlorure, d'hydruure et de carbure de calcium. Attribuant l'échec de cette tentative à ce que le contact de l'atmosphère de méthane avec le produit chauffé était par trop prolongé, nous avons modifié notre façon de chauffer, de façon à ce que l'opération ne dure pas plus de 10 minutes ou 1/4 d'heure au plus.

Nous avons utilisé un petit creuset de fer d'une contenance de 50 cc. environ dont le couvercle, soigneusement ajusté, était traversé par deux tubes. L'un de ces tubes, mince et recourbé à angle droit, servait à l'introduction du méthane; l'autre, de diamètre plus fort, était vertical. Le chlorure de calcium étant introduit dans le creuset, on chauffait celui-ci sur un bon bec de gaz en ayant soin de l'entourer d'une toile d'amiante, de façon à éviter les pertes de chaleur dues au rayonnement. Quand le chlorure de calcium était bien fluide, ce dont il était facile de s'assurer en regardant par le grand tube vertical, on introduisait dans le creuset de petits fragments de calcium qu'on projetait par le tube. La masse fondue était remuée au moyen d'un petit agitateur en fer, de façon à assurer un contact intime du métal avec le chlorure. Le creuset était maintenu à la température du rouge clair pendant une dizaine de minutes, puis on le refroidissait aussi rapidement que possible. Durant toutes ces opérations, un courant de méthane parfaitement sec traversait le creuset.

Le produit obtenu finalement était noirâtre et cristallin; la masse compacte était suffisamment dure pour qu'il fût nécessaire d'employer le ciseau pour l'extraire du creuset. D'après le volume d'hydrogène dégagé par le produit au contact de l'eau, on aurait pu supposer qu'il contenait 73 0/0 de sous-sel; en réalité il n'en était rien, car un examen attentif de la masse nous a permis d'y déceler la présence de petits globules de calcium resté à l'état métallique. En outre, il est très vraisemblable que, sous l'action du méthane, il s'était formé une certaine quantité d'hydruure de calcium qui venait encore augmenter la proportion d'hydrogène dégagé au contact de l'eau.

Comme, en répétant nos expériences à plusieurs reprises, nous obtenions toujours le même résultat, quelque soin que nous prissions d'agiter le mélange en fusion, nous avons abandonné l'idée de préparation des sous-sels dans le méthane.

Expériences faites dans des creusets. — Il était indiqué, après ces échecs, de chercher à obtenir les sous-sels par la méthode employée par l'un de nous dans ses recherches sur les sous-sels doubles de baryum et de sodium. Pour cela, nous avons chauffé un mélange de calcium et de chlorure dans un creuset en fer, au four Perrot. Nos essais ont été infructueux.

Dans une première expérience, nous avons chauffé à 1000° , pendant 1 heure, un mélange de calcium et de chlorure, placé dans un creuset en acier dont le couvercle, vissé, fermait hermétiquement. Après l'expérience, le creuset était rempli d'un produit rougeâtre, cristallin, intimement mélangé à une grande quantité de petits globules de calcium métallique, dont il nous a été impossible de le séparer.

Dans une seconde expérience, nous avons employé un creuset en fonte dont le couvercle était solidement fixé au moyen de quatre boulons. Un joint en amiante assurait l'étanchéité de la fermeture. Le produit obtenu dans cette expérience était également rougeâtre, mais il était loin d'être homogène, et on y distinguait des portions jaunâtres contenant de l'azoture de calcium. De plus, le produit, traité par l'eau, ne dégagait que très peu d'hydrogène : il contenait une très forte proportion de chaux (25 0/0).

Expériences dans l'argon. — On n'ignore pas que l'une des principales difficultés qu'on rencontre dans les recherches sur les métaux alcalino-terreux est la très grande facilité avec laquelle ces métaux réagissent sur la plupart des gaz, même ceux qu'on considère d'ordinaire comme inertes, hydrogène, azote, etc. Nous avons pensé, qu'étant donnée l'extrême indifférence chimique qui caractérise l'argon, ce gaz pourrait être avantageusement employé dans nos expériences et remplir le rôle que nous nous proposons d'assigner au méthane.

Nous avons opéré de la manière suivante : — Le tube de porcelaine renfermant le mélange de calcium et de sel de calcium, contenu dans une nacelle en fer, était fermé par deux bouchons de caoutchouc dont l'un portait un petit regard, pendant que l'autre était traversé par deux tubes ; l'un, à robinet, communiquait avec une trompe à mercure (système Berlemon), pendant que l'autre allait à un siphon servant à introduire l'argon et à une deuxième trompe à mercure permettant de recueillir ce gaz, l'expérience une fois terminée. L'appareil monté, on y fait le vide barométrique. On ferme ensuite le robinet communiquant avec la trompe Berlemon, et, ayant introduit l'argon par le siphon, on chauffe aussitôt le tube contenant la nacelle. L'expérience terminée, on laisse l'ap-

pareil refroidir jusqu'à 400°. A ce moment, on commence à y faire le vide et à recueillir l'argon. L'appareil étant revenu à la température ordinaire, et tout l'argon en étant extrait, on laisse rentrer de l'air sec, puis on sort le produit.

Dans nos expériences, nous introduisons ordinairement 60 cc. d'argon dans l'appareil qui jaugeait 500 cc. environ. On avait ainsi, à la température du laboratoire, une pression d'un peu plus de 8 cm. de mercure qui, à 1000°, s'élevait jusqu'à 15^{cm},5 environ. Avec cette pression de gaz, la sublimation du calcium était négligeable au-dessous de 1100°. Entre 1100 et 1200°, elle devenait assez considérable, et à 1250° le métal semblait bouillir.

L'inconvénient, quand on opère dans ces conditions, est que le calcium, à cause de sa volatilité diminuée, se dépose lors de sa sublimation sur la tôle de nickel qui entoure la nacelle, au lieu de se déposer sur les parties froides du tube de porcelaine. Il y a alors formation d'un alliage calcium-nickel et attaque rapide du tube de porcelaine. Cette attaque produisant fréquemment la rupture des tubes de porcelaine, il est bon d'employer un fourreau de nickel d'épaisseur double ou triple de celle employée habituellement (0,2^{mm}). De plus, la rupture se produisant le plus souvent quand le tube s'est déjà fortement refroidi, il est prudent, si on veut éviter les pertes d'argon à la fin des expériences où on a eu occasion de chauffer les tubes au-dessus de 1100°, de commencer l'évacuation de ce gaz à 600° et de maintenir l'appareil à cette température jusqu'au moment où elle est terminée.

Le calcium dont nous nous sommes servis dans ces expériences était du calcium électrolytique de Bitterfeld, débité en petits fragments. Pour arriver à obtenir ces petits morceaux de métal, nous avons employé la méthode suivante qui nous a donné d'excellents résultats : On enlève d'abord au tour la gangue qui recouvre toujours les fragments de métal tels qu'on les reçoit de l'usine. Si les cylindres brillants ainsi obtenus n'ont pas un diamètre supérieur à 20 mm., on les débite en petits morceaux avec une cisaille. Dans le cas contraire, il est préférable de faire au tour des rondelles d'un centimètre d'épaisseur environ, qu'on peut ensuite facilement diviser en fragments plus petits. Dans quelques expériences, nous avons employé de la tournure de calcium. Celle-ci a toutefois l'inconvénient d'occuper un très grand espace.

Nous avons, dans l'argon, étudié l'action du calcium sur le chlorure, l'iodure, le fluorure et l'oxyde de calcium. Nous allons maintenant donner quelques détails sur nos expériences et discuter les résultats obtenus.

Action du calcium sur son chlorure dans l'argon.

Le chlorure de calcium avait été soigneusement desséché à 250° dans un courant d'acide chlorhydrique et conservé ensuite sur de la chaux sodée. Malgré ces précautions, le produit contenait une petite quantité de chaux; un dosage de l'alcalinité en indiquant 0,67 0/0.

Exp. I. — Pesé : 5^{gr},8 CaCl² ; 5^{gr},05 Ca (deux fois la quantité théorique).

On chauffe à 900° pendant une heure dans l'argon. A cette température, le chlorure est liquide et mobile comme de l'eau, tandis que le calcium semble encore pâteux. Quand on ouvre le tube, on constate qu'il n'y a pas eu sublimation, et que la plus grande partie du calcium reste inaltéré dans la nacelle en même temps qu'un produit cristallisé gris-noir.

Analyse. — Pesé : 0^{gr},2043 ; H² humide dégagé : 5 cc. (25°, 743 mm.); Alcalinité : 4^{cc},25 H² SO⁴ N/10 — Soit en centièmes, trouvé : Chlore : 60.38 ; — Calculé pour H : Ca Cl, 14.31 ; Calculé pour Cl : Ca Cl, 14.23.

Exp. II. — Pesé : 11^{gr},1 CaCl² ; 4^{gr},65 Ca.

On chauffe à 1000° pendant une heure. A la fin de l'expérience, il reste dans la nacelle du calcium métallique inaltéré et un produit gris-noir semblable à celui obtenu dans la première expérience.

Analyse. — Pesé : 0^{gr},2954 ; H² humide dégagé : 7^{cc},18 (24°, 745 mm.); Alcalinité : 6^{cc},35 H² SO⁴ N/10 — Soit en centièmes, trouvé : Chlore : 60.37 ; Calcium : 33.63 ; — Calculé pour H : Ca Cl, 14.34 ; Calculé pour Cl : Ca Cl, 14.29.

Exp. III. — Pesé : 5^{gr},8 CaCl² ; 5^{gr},5 Ca.

Chauffé à 1250°. Resté au-dessus de 900° pendant une heure. Le produit a la même apparence que dans les autres expériences.

Analyse. — Pesé : 0^{gr},2821 ; H² humide dégagé : 10^{cc},65 (24°, 743 mm.); Alcalinité : 8^{cc},66 H²SO⁴ N/10 — Soit en centièmes : trouvé : Chlore : 58.51 ; — Calculé pour H : Ca Cl, 22.21 ; Calculé pour Cl : Ca Cl, 21.96.

La composition des mélanges précédents a été calculée de deux manières.

1^{re} méthode. — Nous admettons que le dégagement d'hydrogène est dû à un sous-sel de formule CaCl qui décompose l'eau suivant la réaction



Le pour cent de sous-sel contenu dans notre produit s'obtient facilement d'après le volume d'hydrogène dégagé.

2^e méthode. — On calcule le calcium nécessaire : 1^o à la saturation du chlore à l'état de CaCl_2 , 2^o à la production de l'hydrogène par décomposition de l'eau. En ajoutant ces deux composés on a le poids total de $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}$ contenu dans le mélange. Un simple calcul indique alors la proportion théorique de $\text{Ca Cl} + \text{CaCl}_2$ ayant la même composition.

En étudiant les résultats des analyses de tous ces produits on voit que le pour cent de sous-chlorure calculé au moyen de l'hydrogène dégagé est sensiblement le même que celui obtenu d'après la proportion du chlore contenu, comme d'ailleurs cela doit être. Mais, dans tous les cas la somme totale de chlore et de calcium est plus petite que 99 ce qui est un écart inadmissible pour les erreurs d'expérience ; aussi nous avons cherché à interpréter ce résultat. Nous avons pensé que le dégagement d'hydrogène était peut-être dû à une certaine proportion d'hydrure de calcium, résultant de l'action de la vapeur d'eau sur le calcium à haute température. En effet, lorsque l'on pèse le chlorure de calcium et qu'on l'introduit dans la nacelle et dans l'appareil, il est presque impossible d'éviter qu'il n'attire un peu d'humidité atmosphérique. Le mélange étant ensuite chauffé, le calcium réagit sur la vapeur d'eau pour donner de la chaux et de l'hydrogène, puis, la température s'élevant, l'hydrogène se combine au calcium pour fournir de l'hydrure. On voit que, dans ces conditions, on obtiendrait un mélange de chaux et d'hydrure en proportions moléculaires. Nous avons d'ailleurs toujours remarqué dans nos expériences, et ce fait vient à l'appui de notre théorie, qu'entre 500 et 700° la pression augmente dans l'appareil d'une manière inexplicable si on n'admet pas un dégagement gazeux. D'un autre côté, elle ne tarde pas à diminuer par suite de l'absorption du gaz. Si, partant de cette hypothèse, nous refaisons les calculs au moyen des résultats de nos analyses, nous trouvons que toutes nos expériences sont en parfait accord avec la théorie que nous venons d'émettre.

Refaisons en effet les calculs de nos analyses en admettant, comme nous l'avons déjà indiqué, que le produit contient un mélange en proportions moléculaires de chaux et d'hydrure de calcium. La proportion de chaux et d'hydrure résultant de l'action de l'humidité peut être facilement calculée au moyen de l'hydrogène dégagé ou par l'alcalinité, quoique le résultat calculé de cette dernière façon soit toujours un peu plus fort. Ceci n'a rien qui doive nous étonner, étant donné que, comme nous l'avons

déjà signalé plus haut, les sels de calcium qui nous ont servi pour nos expériences contenaient toujours une petite proportion de chaux libre.

Dans ces conditions on arrive aux résultats suivants :

I.

CaCl ²	94.40 %	CaCl ²	94.40 %
CaO + CaH ² ...	4.64	CaH ²	1.99
CaO.....	0.53	CaO.....	3.18
	99.57		99.57

II (1).

CaCl ²	94.38 %	CaCl ²	94.38 %
CaO + CaH ² ...	4.65	CaH ²	1.99
CaO.....	0.71	CaO.....	3.37
	99.74		99.74

III.

CaCl ²	91.47 %	CaCl ²	91.47 %
CaO + CaH ² ...	7.21	CaH ²	3.09
CaO.....	0.37	CaO.....	4.49
	99.05		99.05

Cette interprétation est confirmée par une expérience calorimétrique que nous avons faite quand nous pensions encore avoir affaire à un sous-chlorure. L'expérience était faite en dissolvant 1.0587 grammes du produit n° II dans l'acide chlorhydrique étendu. Il y avait dégagement de 231.6 petites calories.

Si, maintenant, on calcule la chaleur qu'aurait dégagé ce poids d'un mélange de la composition donnée, on trouve :

Chaleur dégagée par CaCl ²	157.5 petites calories
— par CaH ²	41.5 —
— par CaO.....	29.3 —
	228.3

On peut également trouver une confirmation de notre théorie dans le fait suivant. Nous avons dit plus haut que dans chaque expérience il y avait dégagement de gaz. En lisant l'élévation de pression dans l'appareil due à ce dégagement on peut calculer facilement, de manière approximative, le volume d'hydrogène correspondant à cette augmentation de pression. On trouve qu'il est toujours du même ordre de grandeur que celui nécessaire

(1) Cette composition exige 38.328/0 de Ca. Nous en avons trouvé 38.63 0/0.

pour fournir la quantité d'hydrure prévue par notre théorie. Ce fait constitue certainement un argument des plus sérieux à l'appui de cette théorie.

Action du calcium sur l'iodure de calcium dans l'argon.

L'iodure anhydre, employé dans ces expériences, a été préparé en desséchant dans un courant d'hydrogène l'iodure hydraté chauffé au bain de sable. On constate que, pendant la dessiccation, le produit prend une teinte jaune brunâtre due à une décomposition partielle. Cette décomposition est toutefois assez faible, et le produit sec ne contient qu'une trace de chaux, chaux que nous avons d'ailleurs toujours dosée.

EXP. I. — Pesé : 19^{gr},05 CaI^2 ; 4.56 Ca.

On chauffe jusqu'à 1200°. On maintient la température au-dessus de 1000° pendant une heure. Une grande quantité de calcium s'est sublimée, et on ne constate plus dans la nacelle la présence de calcium métallique. Le produit qui s'y trouve contenu est jaunâtre et offre l'aspect cristallin.

Analyse. — Pesé : 0^{gr},3533 ; H^2 humide dégagé : 3^{cc},8 (23°, 738 mm.) ; Alcalinité : 3^{cc},60 H^2SO^4 N/10 — Soit en centièmes, trouvé : Iode : 84.05 ; — Calculé pour H : CaI , 13.97 ; calculé pour I : CaI , 13.61.

EXP. II. — Pesé : 10 gr. CaI^2 ; 2.3 Ca.

On chauffe jusqu'à 1160°, et on maintient la température au-dessus de 1000° pendant une heure. La proportion de calcium sublimé est très faible. Le produit obtenu est rouge foncé, et nettement cristallisé. C'est là, vraisemblablement, le produit rouge signalé par M. Moissan (1). Ce produit, comme l'iodure de calcium lui-même, est hygroscopique à tel point qu'en le transférant de la nacelle dans un flacon, il est partiellement décomposé, en même temps que sa surface perd sa belle couleur rouge.

Analyse. — Pesé : 0^{gr},2505 ; H^2 humide dégagé : 5^{cc},6 (23°, 742 mm.) ; Alcalinité : 4^{cc},13 $\text{H}^2 \text{SO}^4$ N/10 — Soit en centièmes, trouvé : Iode : 82.28 ; Calcium : 16.37 ; — Calculé pour H : CaI , 29.19 ; calculé pour I : CaI , 29.05.

EXP. III. — Pesé : 25 gr. CaI^2 ; 5^{gr},8 Ca.

Chauffé comme dans la deuxième expérience, et obtenu un produit sensiblement identique.

Analyse. — Pesé : 0^{gr},4437 ; H^2 humide dégagé : 8^{cc},7 (24°,

(1) *Ann. Chim. Phys.* (7), 1899, t. 18, p. 306.

745 mm.) ; Alcalinité : $8^{\text{cc}}, 39 \text{ H}^2 \text{ SO}_4 \text{ N}/10$ — Soit en centièmes, trouvé : Iode : 82.32 ; — Calculé pour H : Cal, 25.59 ; calculé pour I : Cal, 25.48.

De même que dans les expériences faites avec le chlorure de calcium nous voyons que le pour cent de Cal calculé au moyen de l'hydrogène dégagé est presque identique à celui calculé en tenant compte de la teneur du produit en iode.

Mais, ici également, il y a un écart considérable entre la somme totale de l'iode et du calcium trouvé et le nombre théorique. Nous avons d'ailleurs observé durant la chauffe les mêmes variations de pression que nous avons déjà signalées à propos du chlorure. L'explication que nous avons fournie à cette occasion nous semble d'ailleurs être parfaitement applicable au cas de l'iodure, d'autant plus que l'hygroscopicité du produit dépasse encore, et de beaucoup, celle du chlorure.

Calculant la composition des produits obtenus dans ces trois expériences de la même façon que nous l'avons fait pour le chlorure, nous trouvons :

I.

CaI ²	97.29 %	CaI ²	97.29 %
CaO + CaH ² ...	2.05	CaH ²	0.88
CaO.....	0.51	CaO.....	1.68
	99.85		99.85

II (1).

CaI ²	95.24 %	CaI ²	95.24 %
CaO + CaH ² ...	4.28	CaH ²	1.84
CaO.....	»	CaO.....	2.44
	99.52		99.52

III.

CaI ²	95.29 %	CaI ²	95.29 %
CaO + CaH ² ..	3.75	CaH ²	1.61
CaO.....	1.01	CaO.....	3.15
	100.05		100.05

Ici aussi, l'expérience calorimétrique confirme notre hypothèse.

Nous avons fait cette expérience en dissolvant 1^{gr}, 8222 du produit rouge de la deuxième expérience dans l'eau. Nous avons trouvé un dégagement de chaleur correspondant à 221 petites

(1) Cette composition exige 16.46 0/0 de Ca. Un dosage nous a donné 16.37 0/0.

calories. En calculant la chaleur qu'aurait dégagée la substance si elle avait eu la composition déduite de nos analyses, on trouve :

Chaleur dégagée par CaI^2	163.5	petites calories.
— par CaH^2	44.5	—
— par CaO	15.1	—
	223.1	

Ici aussi, l'élévation de pression constatée dans l'appareil durant la chauffe correspond sensiblement au volume d'hydrogène nécessaire pour produire la proportion d'hydrure que notre théorie prévoit dans le produit.

Si les produits obtenus dans les expériences que nous venons de citer contiennent réellement de l'hydrure de calcium, il est évident que, si on les chauffe dans le vide, l'hydrure commencera à se dissocier au rouge sombre, et on constatera le dégagement d'hydrogène qu'il sera d'ailleurs possible de recueillir et d'identifier.

Nous avons fait l'expérience avec le produit rouge obtenu avec l'iode dans l'expérience n° III. En chauffant cette substance dans le vide barométrique, on constate, dès 150° , la production d'un dégagement gazeux. Le gaz est recueilli au moyen de la trompe à mercure et conservé dans une éprouvette graduée. C'est évidemment par suite de l'action de l'humidité que ce dégagement gazeux commence à une température aussi basse. On sait, en effet, d'après les beaux travaux de M. Gautier (1), que l'hydrure de calcium ne commence à se dissocier que vers 675° . Nous avons élevé la température jusqu'à 1000° ; toutefois le dégagement gazeux était déjà terminé à 800° . Nous avons recueilli et tout $41^\circ,6$ d'hydrogène (24° , 755 mm.), en opérant avec $2^{\text{gr}},5522$ du produit rouge. Si on admet que ce gaz résultait uniquement d'une dissociation de l'hydrure, ce volume correspondrait à 2,76 0/0 de CaH^2 . En réalité, le produit n'en contient que 1,61 0/0; c'est dire que la plus grande partie du gaz est due à l'action de l'humidité.

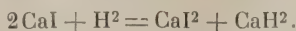
Cette expérience ne nous permet évidemment pas de conclure à la non existence du sous-sel, puisque l'action de l'humidité sur le sous sel ou sur le mélange ayant la composition que nous lui avons attribuée produirait la même quantité d'hydrogène.

Une expérience semblable, faite avec le produit obtenu avec le chlorure de calcium, a donné un résultat identique.

Dans une autre expérience, nous avons chauffé quelques grammes du même produit rouge dans une atmosphère d'hydrogène.

(1) *Comptes rendus*, 1901, t. 134, p. 1108.

Au cas où nous aurions eu du sous-iodure, nous aurions évidemment obtenu la réaction :



et, par conséquent, une certaine absorption d'hydrogène. L'expérience nous a donné un résultat négatif. Nous avons probablement à cause de l'humidité, trouvé à la fin de l'expérience un volume d'hydrogène supérieur à celui que nous avons introduit dans l'appareil. De plus, le produit contenu dans la nacelle après cette expérience, traité par l'eau, dégageait moins d'hydrogène que primitivement.

Action du calcium sur l'oxyde et le fluorure.

En chauffant ensemble, vers 1100° et pendant une heure, du calcium et de la chaux en proportions correspondant à la réaction



nous avons trouvé qu'il n'y avait pas signe d'une telle réaction. Une portion de calcium s'était sublimée. L'autre restait inaltérée dans la nacelle, et on retrouvait un produit grisâtre, constitué par un mélange de calcium et de chaux n'ayant pas réagi.

Le fluorure, chauffé à la même température pendant une heure avec du calcium, fournit une masse grise, compacte, constituée par du calcium renfermant tout le fluorure disséminé dans la masse, sans qu'il y ait eu réaction.

Préparation de l'argon.

La préparation de l'argon est, comme on le sait, fort pénible ; cependant, en employant le procédé de MM. Moissan et Rigaut (1), on peut arriver à en préparer une notable quantité. Mais, malgré les modifications apportées par ces chimistes, leur mode de préparation est encore fort long et nécessite le montage d'un appareil fort compliqué.

Nous avons, pour absorber l'azote, utilisé directement le calcium au lieu du mélange de magnésium en poudre et de chaux vive proposé par M. Maquenne (2), ce qui apporte une simplification importante à cette préparation. Nous allons décrire rapidement le dispositif expérimental employé.

(1) *Ann. Chim. Phys.* (8), 1904, t. 2, p. 433.

(2) *Comptes rendus*, 1805, t. 121, p. 1147.

On prend un gros tube d'acier A, sans soudure, de 125 cm. de long, 4 cm. de diamètre et 1^{mm},5 d'épaisseur que l'on peut chauffer sur une longueur d'environ 40 cm. au four Mermet.

Dans la partie centrale que l'on doit chauffer, on place le calcium soit en tournure, soit en petits fragments. La tournure a l'avantage de présenter une grande surface absorbante, mais son volume considérable ne permet guère d'en employer plus de 50 gr. dans une opération. Dans ces conditions, l'absorption commence à basse température et est terminée rapidement avec une utilisation assez complète du calcium. Lorsqu'on se sert de calcium en morceaux, au contraire, on peut employer quatre fois autant de métal au moins ; la réaction commence à une température plus élevée, mais il reste toujours dans le tube de fer du calcium inaltéré.

Le tube de fer est fermé par deux bouchons de caoutchouc traversés chacun par un tube de verre à robinet. Par l'un de ces tubes, on introduit de l'azote atmosphérique que l'on dessèche soigneusement en le faisant passer dans deux barbotteurs à acide sulfurique, puis sur de la ponce phosphorique. On dispose parallèlement trois de ces appareils desséchants, de façon à obtenir un courant d'azote très rapide. L'autre extrémité du tube de fer communique avec un tube en porcelaine B contenant, dans une nacelle en fer, une certaine quantité de calcium destiné à purifier l'argon obtenu dans le tube de fer.

Le tube de porcelaine communique par un robinet C avec une trompe à mercure (système Berlemont). D'un autre côté, il est également relié à une trompe d'Alvergnyat, à une chute, permettant de recueillir l'argon pur. Entre la trompe d'Alvergnyat et le tube de porcelaine, on a disposé une sorte de siphon en verre destiné à introduire l'argon dans les appareils où nous faisons nos réactions. Les différentes parties de l'appareil sont réunies entre elles par des tubes de plomb soigneusement mastiqués au moyen de mastic Golaz. Le siphon, en verre épais, est constitué par un tube capillaire pourvu d'un robinet. Au-dessus du robinet, nous avons soufflé une ampoule avec soudure interne, destinée, d'une part, à contenir le mercure remplissant le siphon lorsqu'on introduit de l'argon dans l'appareil, et, d'autre part, à empêcher que le mercure ne pénètre dans le tube en plomb. Pour plus de sécurité, on dispose un petit tampon de coton en D.

Voici la marche d'une expérience :

On prépare d'abord de l'azote atmosphérique par l'action du cuivre sur l'air. L'azote est recueilli dans un gazomètre qu'on met

ensuite en communication avec le tube de fer chauffé contenant du calcium (pour préparer 200 cc. d'argon, nous avons pris 200 gr. en grands morceaux). Le robinet E étant fermé, l'absorption de l'azote produit un vide partiel dans le tube et l'azote entre très rapidement. Quand l'absorption du gaz est terminée, ce qui est le cas après deux heures et demie ou trois heures, on ferme le robinet F. Pendant l'absorption de l'azote, on a mis une dizaine de grammes de calcium, contenu dans une nacelle de fer, dans le tube de porcelaine que l'on vide d'air, ainsi que les tubes de raccord, au moyen de la trompe de Berlemont. On ferme le robinet C après cette opération ; on ouvre ensuite le robinet E entre le tube de fer et de porcelaine et l'on chauffe ce dernier.

Quand la température de 1000° a été atteinte, avec la trompe d'Alvergniat, on commence à recueillir l'argon pur que l'on conserve dans des éprouvettes sur le mercure. On peut recueillir tout ce gaz sans perte sensible, car, comme nous l'avons vérifié, le tube de fer, ainsi que celui de porcelaine, tiennent bien le vide. Cette dernière partie de l'opération était la plus longue, sans durer cependant plus de trois heures.

Comme on le voit, cet appareil est excessivement simple et ne demande que peu de surveillance.

N° 62. — Sur une nouvelle réaction des aldéhydes : action de l'oxyurée sur l'aldéhyde benzylique et propriétés de la benzalcarbamidoxime ; par M. A. CONDUCHÉ.

On sait tout le parti qu'on a tiré des réactions de condensation des aldéhydes avec les bases azotées : urée, hydroxylamine, hydrazines substituées, semicarbazide ; le rôle considérable joué en particulier par cette dernière base dans l'identification des composés à fonction aldéhydrique ou cétonique avait frappé M. Simon et il m'a conseillé de rechercher si un parti semblable ne pourrait pas être tiré de la base qui joue par rapport à l'hydroxylamine le même rôle que la semicarbazide par rapport à l'hydrazine, de l'oxyurée.

C'est ce que je me suis attaché à faire. Du résultat des recherches jusqu'ici accomplies, il ne me semble y avoir réaction nette qu'avec les aldéhydes : j'exposerai en particulier les résultats obtenus avec l'aldéhyde benzylique et les propriétés caractéristiques du dérivé obtenu.

Dérivé de l'aldéhyde benzylique, préparation. — La prépara-

tion préalable de l'oxyurée (1) étant une opération assez délicate, j'ai fait réagir l'aldéhyde sur le mélange générateur de l'oxyurée.

La préparation se fait en solution aqueuse en ajoutant une molécule d'aldéhyde à une solution contenant plus d'une molécule d'oxyurée naissante ; en particulier on a pris 15 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 300 cc. d'eau refroidie à -10° et on y a ajouté peu à peu et en agitant dans un mélange réfrigérant 300 cc. d'une dissolution glacée contenant 120 gr. de cyanate de potassium. La réaction dégage de la chaleur : on s'arrange de façon que le mélange reste peu coloré et qu'il y nage toujours quelques cristaux de glace. On ajoute alors en une fois 110 gr. d'aldéhyde benzylique ordinaire et on agite. Le mélange se transforme en une émulsion laiteuse, puis précipite des aiguilles cristallines qu'on essore. La précipitation peut d'ailleurs durer plusieurs jours, les cristaux formés, enrobant une certaine quantité d'aldéhyde qui échappe transitoirement à la réaction.

On lave les cristaux essorés au benzène puis on les fait cristalliser dans ce dissolvant : assez solubles à chaud, ils sont en effet très peu solubles dans le benzène froid (2 gr. par litre environ). On obtient finalement 120 gr. d'un composé blanc cristallisé en longues aiguilles et fondant avec un commencement de décomposition à 124° .

Ce composé est très soluble dans l'alcool bouillant (100 cc. d'une solution saturée à 78° contiennent 58 gr. ; à 13° il ne reste plus que 5 gr.), soluble dans l'acétone, l'acide acétique, la pyridine, l'eau chaude, à peu près insoluble dans l'éther et l'eau froide.

A l'analyse ce corps présente une composition correspondant à la formule $C^8H^8O^2N^2$. La réaction peut donc être représentée par l'équation :

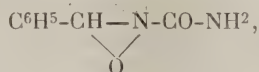


Subs. $0^{gr},2500$ et $0^{gr},2450$; CO^2 trouvé, $0^{gr},5362$ et 0.5253 ; HO^2 trouvé, $0^{gr},1175$ et $0^{gr},1155$, donc C 0/0 trouvé, 58,50 et 58,48 ; H 0/0 trouvé, 5,23 et 5,23 ; — C 0/0 calculé, 58,53 ; — H 0/0 calculé, 4,88 — subst. $0^{gr},1374$; N trouvé, 21 cc. à 21° sous 751 mm. ; N 0/0 trouvé, 17,08 ; calc., 17,07.

Cryoscopie dans l'acide acétique — subst. $1^{gr},561$; acide $39^{gr},42$ dépression $0^{\circ}89$, poids moléculaire : trouvé, 173 — calc. 164.

(1) On connaît deux sortes d'oxyurée isomères : l'une fondant vers 140° , l'autre vers 70° . Je n'insiste pas sur les réactions de chacun de ces composés, me proposant d'y revenir dans un mémoire spécial.

Comme ce composé dérive de l'oxyurée, dont la formule probable est $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ \text{NH.OH} \end{smallmatrix}$ et que quelques propriétés caractéristiques de l'oxyurée, coloration avec FeCl^3 , pouvoir réducteur accentué etc., ont disparu dans le dérivé, je lui ai assigné la formule développée :



qui paraît s'accorder comme on le verra avec ses réactions :

1^o *Remarque.* — Ainsi qu'on le verra plus tard, la réaction ne paraît pas aussi simple et en employant des réactifs tout à fait purs, les rendements tombent rapidement, surtout dans le cas des aldéhydes anisique et cinnamique ; on voit tout de même qu'ils sont tout à fait irréguliers. Au contraire, en ajoutant une petite quantité d'acide azotique en temps que l'aldéhyde, j'ai toujours eu de bons rendements.

Dans le cas de l'aldéhyde benzylique, j'ai employé de l'aldéhyde commerciale contenant toujours une certaine quantité d'acide benzoïque, j'ai alors eu de bons résultats et ce fait m'a conduit à introduire dans le mélange un acide oxydant comme l'acide azotique, la réaction est alors plus rapide, le rendement étant toujours fort bon.

Ayant voulu voir si d'autres acides ne produisaient pas un effet analogue, j'ai fait l'essai suivant :

14^{gr}5, de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 100 cc. d'eau glacée ont été mélangées avec les précautions indiquées à 100 cc. d'eau glacée contenant 17 gr. de cyanate de potassium ; puis le mélange a été réparti également entre quatre récipients contenant chacun 5 gr. de benzaldéhyde et on a ajouté immédiatement à raison de 1 cc. à chacun : au 2^o de l' HCl , au 3^o HNO^3 et au 4^o de l'acide acétique ; au bout de quelques heures on a essoré, séché et pesé les précipités ; on a eu : 1^o 4^{gr}.5 ; 2^o 3 gr. ; 3^o 5 gr. ; 4^o 2 gr. On voit d'après cela que l'acide azotique favorise la réaction tandis que les autres acides semblent avoir une action tout au moins peu favorable.

2^o *Remarque.* — Comme la formation de l'oxyurée n'est pas instantanée à partir de ses éléments, on peut se demander s'il ne serait pas avantageux de n'ajouter l'aldéhyde qu'au bout de quelques heures dans le mélange refroidi. L'expérience a prouvé le contraire, ce qui s'explique par la décomposition sensible même à froid de l'oxyurée en solution aqueuse.

*Action de l'acide chlorhydrique sur le dérivé benzylique
et en solution aqueuse.*

On verse sur 10 gr. du dérivé benzylique placé dans un matras 50 cc. d'HCl à 23° B et on agite. La réaction est presque immédiate. Il se produit une vive effervescence avec un dégagement tumultueux de gaz, en même temps la température s'élève fortement : on refroidit le flacon dans l'eau pour éviter l'entraînement du nitrile qui a pris naissance et dont l'odeur est très perceptible. Au bout d'environ 2 minutes, la réaction est terminée ; il se dépose un produit blanc qui est du NH_4Cl .

On étend alors d'eau pour dissoudre ce corps et on extrait immédiatement à l'éther. La solution éthérée séchée sur Na_2SO_4 est débarrassée de l'éther au B.-M, puis distillée à feu nu, il passe alors à 187-188° sous la pression atmosphérique ou à 72° sous 14 mm. un composé qui forme la presque totalité du résidu et qui est du *benzonitrile*.

J'ai cherché l'action d'une solution plus étendue de l'acide, cette action est la même, mais elle est plus lente et ne se passe qu'à une température d'autant plus élevée que l'acide est plus étendu. Avec HCl à 23° B étendu de son volume d'eau, la réaction a lieu à 40° ; en diluant trois fois, la réaction n'a lieu qu'à 90° et a été très régulière ; aussi me suis-je adressé à ce cas pour reconnaître la nature des produits gazeux qui prennent naissance.

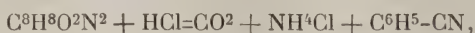
Examen des gaz. — J'ai reconnu d'abord qu'il ne se dégagait pas de quantités sérieuses de gaz non absorbable par la potasse : 8 gr. de dérivé, placés dans un ballon avec 60 cc. d'eau et 20 cc. HCl chauffés au B.-M, l'appareil étant rempli de CO_2 n'ont donné après réaction et refroidissement que 6 cc. d'un gaz non absorbable par KOH et qui était de l'air qui n'avait pu être entièrement chassé — d'ailleurs les gaz absorbés sont CO_2 et très peu de HCl ainsi que le montrent les réactions des solutions alcalines après absorption. J'ai alors cherché la quantité de CO_2 dégagé et pour cela j'ai fait l'expérience suivante :

3^{gr}, 14 de dérivé ont été placés dans un matras muni d'un bouchon à trois trous par lesquels passaient : 1° un tube plongeant jusqu'au fond amenant de l'air purgé de CO_2 ; 2° un tube à Br permettant de verser HCl et 3° un tube de sortie venant déboucher successivement : 1° dans un tube de Liébig rempli d'eau pour absorber

l'acide chlorhydrique entraîné (1); 2° dans un appareil desséchant à ponce sulfurique; 3° dans un tube de Liébig à potasse concentrée, suivi d'un tube à chaux sodée semblable à l'appareil employé dans l'analyse organique élémentaire.

On a versé l'acide sur le dérivé et en chauffant la réaction a eu lieu d'une façon régulière. A la fin on a fait passer pendant 3 heures un courant d'air pour chasser CO^2 et on a pesé les tubes absorbants qui ont présenté une augmentation de poids de 0^{gr},674 soit 27.2 0/0 de CO^2 .

L'équation :



demanderait 26.8 0/0.

Examen du précipité solide. — Le corps blanc cristallisé qui précipite dans l'action de KCl concentré est sol. dans H^2O , insol. dans l'alcool et l'éther; il a les réactions du NH^4Cl on l'a identifié en outre par dosage du Cl (subst. 0^{gr},2590; NO^3Ag normal corresp. 4^{cc},832; Cl 0/0 trouvé, 66.1; calc. 66.2).

Examen du liquide extrait de l'éther. — Le liquide qui passe à 187-188° est un composé incolore mobile, possédant une odeur très forte et piquante, d'amandes amères différant de l'odeur fruitée de la benzaldéhyde. Soumis à l'analyse il m'a donné des nombres correspondant à la composition du benzonitrile $\text{C}^6\text{H}^5\text{CN}$ (subst. 0^{gr},2107 donnant 24^{cc},8 N à 21° sous 762; N 0/0 trouvé, 13.35; calc. 13.56).

Pour achever l'identification je l'ai saponifié par la KOH à 15 0/0 à chaud; il y a eu dégagement abondant de NH^3 et j'ai finalement obtenu en acidulant des cristaux blancs f. 121° d'acide benzoïque donnant avec FeCl^3 en sol. ammoniacale un précipité rose chair caractéristique (subst. 0^{gr},2501; CO^2 , 0^{gr},6264; HO^2 , 0^{gr}, 1177, donc C 0/0, 68.31; H, 5.23; C, calc., 68.86; H, calc, 4.92).

Le rendement en nitrile est d'ailleurs presque théorique : de plus on obtient de cette façon directement du benzonitrile presque pur.

En solution alcoolique. — On a mis 10 gr. de dér. benzylique à dissoudre dans 200 cc. d'alcool à 96°; après refroidissement on a saturé par HCl sec. Il s'est formé dès les premiers moments un précipité blanc qui s'est augmenté lentement et qui, essoré, a été

(1) Je me suis assuré que tout l'acide était absorbé en employant, au lieu d'eau, une dissolution azotique d'azotate d'argent : les résultats ont été identiques; j'ai constaté que la quantité d'acide chlorhydrique entraînée en même temps que CO^2 est toujours très faible.

reconnu comme étant du NH_4Cl : il en a les propriétés chimiques et on a achevé l'identification par un dosage du Cl (subst. 0^{gr},2583; NO_3Ag normal corresp., 4^{cc}, 79 d'où Cl 0/0 trouvé, 65.8; calc., 66.2).

Le liquide qui a été séparé est alors évaporé au B.-M. sous basse pression à une température ne dépassant pas 60° jusqu'à dépôt de cristaux.

On ajoute alors un excès d'éther et on obtient par précipitation un corps blanc cristallisé en prismes très réfringents. Il se décompose avec une vive émission de gaz à 125-126° en donnant un liquide qui se concrète et qui fond à son tour à 128°.

Ce corps n'a pu être obtenu pur, il perd en effet, facilement de l'acide chlorhydrique et d'autant plus que la température est plus élevée; aussi sa préparation l'a-t-elle déjà livré un peu décomposé. C'est un *chlorhydrate de benzamide*, qui paraît identique à celui déjà préparé par Dessaignes et pour lequel la formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CONH}_2\text{HCl}$ avait été fixée, bien que les analyses eussent toujours présenté un déficit de Cl (*Ann. de Ph. et Ch.*, 3^e série, 34, p. 147).

Pinner et Klein l'ont également préparé par action de HCl sur un mélange de benzonitrile et d'acide acétique étendu. Ils ont également trouvé trop peu de Cl (21.34, au lieu de 22.56 0/0).

Le composé que j'ai obtenu, analysé, m'a donné les résultats suivants : (méth. Charpentier) (subst. 0^{gr},2578 et 0^{gr},2526; AgNO_3 normal correspondant 1^{cc},489 et 1^{cc},46; Cl trouvé 0/0, 20.55 et 20.42; calc., 22.56).

24 heures après, le même corps a été analysé (subst. 0^{gr},1973; AgNO_3 normal corresp. 1^{cc},425; donc Cl 0/0 trouvé, 20.24; calc., 22.56). Il y a perte continuelle d'acide chlorhydrique.

Préparation de la benzamide. — On a dissous un peu de chlorhydrate dans l'eau et on a neutralisé par la soude en présence de phtaléine; le mélange a été ensuite extrait à l'éther. La solution étherée séchée sur Na_2SO_4 a été lentement évaporée en donnant un corps blanc bien cristallisé et fondant à 128° : c'est la benzamide.

Ce corps a été analysé après cristallisation dans le benzène (subst. 0^{gr},2388, donnant 0^{gr},6057 CO_2 et 0^{gr},1280 H_2O , donc C 0/0 trouvé, 69.18; H trouvé, 5.95; C calc., 69.42, H calc., 5.78 — subst, 0^{gr},2479, donnant 24^{cc},9 N à 18° sous 765 mm. dont N 0/0 trouvé, 11.60; calc. 11.57).

Ces résultats montrent que la réaction a eu lieu sous l'influence de l'acide chlorhydrique alcoolique suivant l'équation :

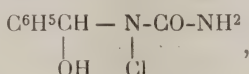


Les rendements obtenus sont forts bons. Dans l'alcool absolu, les

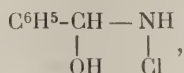
résultats ne présentent aucune particularité : tout se passe comme dans l'alcool à 96°.

Remarque. — Ces résultats sont faciles à expliquer avec la formule générale donnée à ce genre de composé.

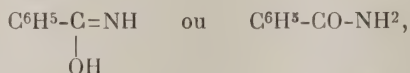
On peut admettre que dans une première phase, il y a fixation de HCl sur l'oxygène d'une façon analogue à ce qui se passe pour les oxydes d'éthylène pour donner le composé :



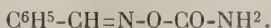
en même temps le groupement amidé est saponifié et l'on obtient le composé :



qui est le chlorure instable de l'amide, lequel par départ de HCl donne l'amide elle-même :



Dans tous les cas, la formation du chlorure d'amide par l'action de l'acide chlorhydrique rend peu plausible l'hypothèse que le dérivé serait la forme :



Actions réductrices

On ne pouvait songer à soumettre le dérivé benzylique à des mélanges réducteurs alcalins, à cause de l'action presque immédiate produite sur lui par les alcalis. Je me suis d'abord adressé aux réducteurs acides: poudre de Zn et acide acétique, puis chlorhydrique qui ne m'ont donné que des résultats incertains ou nuls. J'ai alors songé aux réducteurs agissant en solution neutre et en particulier à l'amalgame d'aluminium.

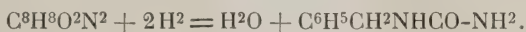
3 gr. d'aluminium en feuilles, découpés après laminage en minces lanières, ont été d'abord décapés à l'éther, puis à la potasse à 10 0/0 et amalgamés à froid par une solution de chlorure mercurique à 5 0/0. Ce traitement a été recommencé deux fois puis, après lavage à l'eau les fragments métalliques ont été recouverts d'une solution de 10 gr. de dérivé benzylique dans 200^{cc} d'alcool à 96°. Le tout a été placé dans un matras et abandonné à 18° pendant 48 heures. La réaction s'est produite très lentement avec un faible dégagement

de bulles gazeuses et formation de flocons grisâtres d'alumine. Au bout de ce temps le mélange qui dégageait une forte odeur d'ammoniaque a été essoré, le résidu d'alumine repris par un peu d'alcool bouillant qui a été réuni au liquide essoré ; celui-ci a été évaporé au B.-M. sous pression réduite à $t < 70^\circ$; il est finalement resté un composé blanc qui a été recristallisé dans le benzène bouillant en aiguilles fondant à $145-146^\circ$. Le rendement a d'ailleurs été faible (1^{er},5 environ).

Quant à l'alcool distillé, il sentait une forte odeur d'ammoniaque.

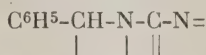
Le composé solide a été reconnu identique avec la *benzylurée* déjà préparée par Cannizzaro (*D. ch. G.*, t. 4, p. 412) par action du chlorure de benzyle sur le cyanate de potassium alcoolique. Il a été identifié par l'analyse (subst. 0^{gr},2141, donnant 0^{gr},4976 CO² et 0^{gr},1331 H²O d'où C 0/0 trouvé, 63.39 ; H trouvé, 6.91 ; C calc., 64.00 ; H calc., 6.67 — subst. 0^{gr},700, donnant 27^c,5. N a 19° sous 753^m d'où N 0/0 trouvé 18.79 ; calc., 18.66).

La réaction qui lui a donné naissance obéit donc à l'équation suivante :

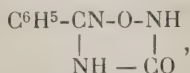


En même temps il se peut qu'il y ait destruction du composé pour donner de l'ammoniaque et des composés aminés dont on perçoit l'odeur.

Dans tous les cas la production de ce composé en présence d'amalgame d'aluminium semble montrer que dans le dérivé primitif il doit se trouver une chaîne :

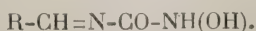


et par suite la seule formule qui puisse être admise pour le dérivé de condensation est celle qui a été proposée ou :



Mais dans ce dernier cas, la formation du chlorure d'amide serait difficilement explicable.

On aurait peut-être pu conclure à une formule :



mais outre l'impossibilité de concilier cette formule avec les réactions que donne l'acide chlorhydrique, nous devrions nous trouver en présence d'un corps jouissant de fortes propriétés réductrices

comme l'est l'oxyurée elle-même ; or, tel n'est pas le cas. En particulier la liqueur de Fehling qui agit à froid sur l'oxyurée ne donne rien à la température ordinaire sur le dérivé benzylique. De même le chlorure ferrique ne donne aucune coloration en solution aqueuse ou alcoolique, alors que, avec les oxyurées, il présente des colorations bleues ou rougeâtres très nettes.

Action des bases.

J'ai étudié particulièrement l'action de la potasse en solution aqueuse et alcoolique, puis, accessoirement, l'action de la soude, de l'éthylate de sodium et de la baryte. Dans tous les cas, j'ai obtenu le même résultat.

1° Action en solution aqueuse.

3 gr. de potasse ont été dissous dans 100 cc. d'eau et on y a ajouté 8 gr. de dérivé benzylique. Le mélange, resté pendant 36 heures en contact, s'est transformé peu à peu. Le dérivé benzylique en suspension s'est liquéfié et, lorsque la transformation a été totale, le mélange a été extrait à l'éther qui a dissous la portion huileuse formée.

La solution étherée, séchée sur Na_2SO_4 , fut évaporée à froid dans un courant d'air : il est resté une huile soluble dans l'éther et le benzène (1). La solution étherée a donné, par l'action de l'acide chlorhydrique sec, un précipité blanc cristallin qui, séché, a été reconnu comme du *chlorhydrate de β -benzaldoxime* (subst. 0^{gr}, 2134 corresp. à 1^{cc}, 357 de NO_3Ag normal. Cl 0/0, trouvé 22.57 — calculé 22.54).

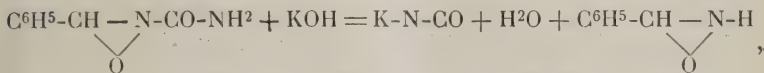
On a donc de l' *α -benzaldoxime*, qu'on a reconnue d'ailleurs en faisant cristalliser l'huile distillée sous pression réduite et passant à 118-120° sous 14-15^{mm}. On a un corps fon tant vers 30°, soluble dans le benzène et donnant un précipité avec l'éthylate de sodium dans l'alcool absolu.

Les eaux-mères, après extraction à l'éther, ont donné avec le chlorure ferrique et une dissolution de chlorhydrate d'hydroxylamine une forte coloration bleue, ce qui indiquait la présence de cyanate de potassium.

(1) Dans une expérience isolée, j'ai obtenu à côté de cette huile, un composé cristallisé fondant assez mal vers 120°. Des résultats d'un examen trop superficiel, j'en avais conclu que c'était de la β -benzadoxime, en réalité c'était probablement un peu de composé primitif inaltéré (voir *C. R.*, 1905, t. 140, p. 434 et 616).

Pour l'isoler, on a précipité d'abord les carbonates résultant de l'hydrolyse du cyanate par l'azotate de baryum, on a filtré et le liquide filtré a laissé déposer, par addition d'azotate de plomb, un précipité blanc cristallisé en aiguilles feutrées qui est du cyanate de plomb, ainsi que l'a montré l'analyse (subst. 0^{gr},7305 SO⁴Pb, 0^{gr},7545 donc Pb 0/0, trouvé 70.54 — calculé 71.11).

La réaction s'est donc produite suivant l'équation :



L'oxime obtenu subissant d'ailleurs un changement isomérique.

L'expérience a été reprise en présence d'un fort excès de potasse; on a mis 8 gr. de dérivé benzylique dans 100 cc. de KOH à 20 0/0; la réaction a eu lieu en environ 1/2 heure, tout le dérivé étant alors dissous.

Le produit de la réaction a été ensuite saturé par un courant de CO² qui a précipité une huile qui fut extraite à l'éther et qui, en solution dans ce réactif, a précipité par HCl sec des paillettes de chlorhydrate de β -benzaldoxime fondant à 60-70°. Quant à l'huile, elle distille vers 125° sous 20 mm., c'est donc de l' α -benzaldoxime.

2° Action en solution alcoolique.

Qu'on opère avec de l'alcool à 96° ou avec de l'alcool à 99°, les résultats sont identiques.

A une dissolution de 3 gr. de potasse dans 80 cc. d'alcool, on a mêlé à 30° 150 cc. d'alcool contenant 9 gr. de dérivé benzylique. Il s'est produit immédiatement un trouble, puis un dépôt blanc qu'on a essoré au bout d'une heure. La solution filtrée a été évaporée sous pression réduite à t. < 60°; il est resté une huile qui, reprise par l'éther, a donné par action de HCl gazeux, un précipité de chlorhydrate de β -benzaldoxime fondant vers 65°.

Cette huile donne, par l'éthylate de sodium en solution alcoolique absolu, un précipité cristallin qui reste facilement surfondu. On a donc de l' α -benzaldoxime. Presque tout a d'ailleurs pu être distillé à 125° sous 20 mm., et le liquide distillé a en outre cristallisé par suite d'un germe en un corps fondant vers 30°.

Pour achever d'identifier ce corps on l'a en outre soumis à l'analyse (subst. 0^{gr},2981 donnant 29^{cc},8 N à 21° sous 762 mm. donc N 0/0, trouvé 11.34 — calculé 11.45).

On a repris le solide blanc séparé par essorage, on l'a immédia-

tement mis à l'étuve pour le sécher. Il est très soluble dans l'eau et donne, avec les dissolutions de chlorhydrate d'hydroxylamine et de chlorure ferrique, la coloration bleue de l'oxyurée. C'est donc du cyanate de potassium.

Il a été identifié en outre par l'analyse (subst. 0^{gr},5784 donnent 0^{gr},5314 KCl donc K 0/0, trouvé 48.21 — calculé 48.22).

On a achevé l'identification en transformant une partie en urée (F. 132°).

De ces expériences on doit conclure que l'équation de la réaction est la même que dans le cas de la solution aqueuse ; mais ici encore nous rencontrons la même difficulté sur la nature de la benzaldoxime obtenue.

La formule qui semble la plus naturelle serait $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}-\text{NH}$ ,

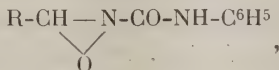
or j'ai toujours eu de l' α -benzaldoxime à laquelle on attribue généralement la formule $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}=\text{N}.\text{OH}$. Il est donc probable qu'il y a eu isomérisation. Quel peut en être le facteur ?

On sait que les bases ne produisent aucun changement isomérisant dans les oximes et que seuls les acides sont des facteurs de transformation ; il était donc peu vraisemblable (sauf peut-être action profonde dans la molécule) que ce fut la base elle-même qui fut la cause de ce changement.

On pouvait au contraire soupçonner soit le cyanate formé, soit le carbonate qui pouvait souiller la base ou prendre naissance par hydrolyse du cyanate.

Il me paraît que le carbonate doit être mis hors de cause, et qu'en tous cas, s'il y a transformation, elle est extrêmement rapide, le simple mélange des solutions alcooliques donnant *immédiatement* un précipité de cyanate et formation d'oxime.

Je dois d'ailleurs faire remarquer qu'on a déjà préparé avec les oximes α et β , par action du carbanile, des composés de formule analogue à celle donnée au corps que je présente :



avec une oxime β par exemple.

Ces composés donnent par action de la potasse, l'oxime qui leur a donné naissance sans changement isomérique et avec une rapidité comparable à celle de décomposition du dérivé avec l'oxyurée : rapidité qui étonnait ceux qui ont trouvé ce type de corps et qui a

d'abord conduit à rejeter comme invraisemblable la formule écrite plus haut.

Pour essayer d'élucider ce cas j'ai fait agir d'autres bases.

Action de la soude alcoolique.

13 gr. de dérivé benzylique dissous dans 200 cc. d'alcool à 96°, ont été additionnés de 50 cc. d'alcool à 96° ayant dissous 1^{gr},8 de sodium. Il s'est fait un précipité que l'on a essoré, c'est du cyanate de sodium. Le liquide, évaporé à basse température, a laissé une huile jaune clair, soluble dans la potasse, d'où l'a précipitée CO², soluble dans l'éther, en donnant une dissolution d'où HCl gazeux précipite un corps blanc, fond. vers 65° et qui est du chlorhydrate de β -benzaldoxime. Enfin cette huile distille à 121° sous 16 mm. : on a donc de la *benzaldoxime- α* .

Action de l'éthylate de sodium.

Le mode opératoire a été le même que précédemment, sauf que l'on a opéré dans l'alcool absolu. Il s'est formé assez lentement un précipité de cyanate de soude qu'on a identifié par l'analyse, et on a eu, après évaporation de l'alcool, de la *benzaldoxime- α* se concrétant en cristaux fondant vers 33° qui furent analysés (subst., 0^{gr},264 donnant 26^{cc},6, N à 15° et 763 mm., donc N 0/0 trouvé, 11.75; calc., 11.57).

On peut donc conclure de ces expériences que le carbonate qui pouvait souiller les bases employées n'a pas d'influence dans la réaction; pour achever de le montrer, j'ai également employé la baryte.

Action de la baryte en solution aqueuse.

Une dissolution de 9^{gr},5 de baryte dans l'eau, complètement débarrassée de CO³Ba, a été additionnée de 8^{gr},5 de dérivé benzylique. Au bout de 10 jours de repos à 27°, on a extrait à l'éther la liqueur qui contenait d'ailleurs peu de carbonate. Après évaporation de la couche éthérée, on a eu de l' α -benzaldoxime. — Quant à l'eau-mère, elle contenait du cyanate de baryum donnant une coloration bleue, avec les dissolutions mélangées de FeCl³ et NH⁴Cl et s'hydrolysant dans l'eau en NH³ et CO³Ba.

Action des cyanates sur les oximes.

Il était intéressant de voir si, réciproquement, le cyanate de po-

tassium ne donnerait pas ce dérivé de condensation par action sur les oximes, en solution acide.

Ce serait là, d'ailleurs, une nouvelle méthode pour obtenir ces composés que l'on peut rapprocher de la méthode employée par Goldschmidt pour avoir les dérivés des oximes et du carbanile (*D. ch. G.*, t. 22, p. 3101). Ce procédé m'a d'ailleurs donné des rendements médiocres. Les essais ont porté sur les deux benzaldoximes.

I. *Benzaldoxime- α* . — 1° On a mis dans l'eau des quantités calculées équimoléculaires de α -benzaldoxime, cyanate de potassium et acide chlorhydrique, en refroidissant fortement. Le tout, abandonné à lui-même, n'a donné aucune cristallisation.

2° 5 gr. de benzaldoxime- α ont été ajoutés à la dissolution de 3^{gr},5 de cyanate dans 50 cc. d'eau glacée. On y a ajouté 20 cc. d'HCl à 23°B étendu au 1/5. Le tout, resté à 20°, n'a donné que des traces de cristaux.

Donc l'acide chlorhydrique, même en excès, ne paraît pas avoir d'action sensible. Au contraire, HNO³ a donné des résultats favorables; la liqueur de l'opération précédente a été refroidie et mélangée à une dissolution de cyanate de potassium, puis additionnée d'un excès d'HNO³. La réaction n'a pas tardé à se produire; on a essoré un corps blanc qui, cristallisé dans C⁶H⁶, fond à 123°. C'est le dérivé benzylique de l'oxyurée (subst., 0^{gr},1834 donnant 27^{cc},44 N à 19° sous 765 mm.; donc N 0/0 trouvé 17.08; calculé 17.07). Le rendement était d'ailleurs faible (0^{gr},4).

II. *β -benzaldoxime*. — On a mis du chlorhydrate de β -benzaldoxime en suspension avec la quantité équimoléculaire de cyanate dans l'eau. La réaction a eu lieu presque immédiatement et on a essoré des aiguilles qui, cristallisées dans le benzène, fondent à 124° et sont du dérivé benzylique. (Subst., 0^{gr},802 donnant 11.8 N à 17°,5 sous 765 mm.; N 0/0 trouvé 17.05; calc. 17.07.)

Il semble donc qu'avec un acide simple comme l'acide chlorhydrique, seule la β -benzaldoxime donne le dérivé benzylique; avec NO³H, au contraire, l'oxime α réagit également dans le même sens. Dans tous les cas, la réaction est beaucoup plus facile avec l'oxime β .

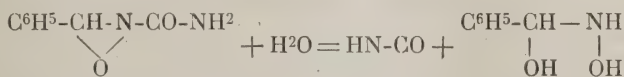
De cet ensemble de réactions il me paraît admissible de conclure à la légitimité de la formule développée que j'ai donnée au dérivé qui fait l'objet de ce mémoire; aussi, désormais, je le nommerai d'après cette formule : *benzalcarbamidoxime*, corps type de la série des carbamidoximes.

N° 63. — Action de l'eau sur la benzalcarbamidoxime
par M. A. CONDUCHÉ.

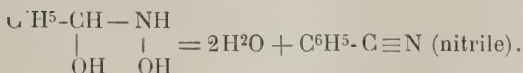
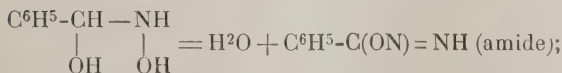
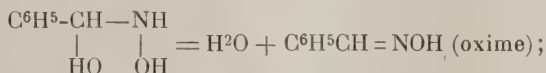
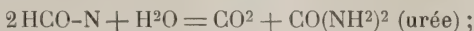
La benzalcarbamidoxime dont j'ai donné la constitution probable dans le précédent mémoire est à peu près insoluble dans l'eau froide : au contraire l'eau bouillante la dissout abondamment ; j'avais remarqué qu'une cristallisation faite dans ce dissolvant tout en fournissant d'assez belles aiguilles, donnait toujours un corps odorant même en partant d'un produit pur et inodore. Il y avait donc eu un commencement de décomposition qui s'accroissait en opérant en solutions plus concentrées.

J'ai recherché la nature de cette décomposition en opérant avec des solutions aqueuses assez concentrées à 100°, 120° et au-dessus de 150° et des durées de chauffe variables. Dans tous les cas, j'ai obtenu les mêmes composés en proportions variables suivant la température, benzonitrile, benzaldoxime- α , benzamide et urée, de plus il y avait dégagement d'anhydride carbonique.

Ces résultats peuvent s'expliquer par une scission préliminaire du composé suivant l'équation :



Ces deux produits se décomposant immédiatement dans les conditions de l'opération :



Ces deux derniers composés n'apparaissant en quantité notable qu'à une température supérieure à 100°.

I. — Action de l'eau à 100°.

1^{re} expérience. — 5 gr. de benzalcarbamidoxime placés dans 40 cc. d'eau ont été soumis à l'ébullition pendant 3/4 d'heure : la solution a ensuite été extraite à l'éther et la liqueur étherée séchée

sur Na^2SO^4 évaporée au B.-M. Il est resté un liquide sirupeux qu'on a distillé dans le vide sous 16 à 18 mm.

Il est passé : 1° quelques gouttes de 96 à 110°, puis la majeure partie jusqu'à 122° avec prédominance dans les environs de 120°. Cette dernière portion s'est concrétée par addition d'un germe, en cristaux fondant dans les environs de 30° et qui sont de la *benzal-doxime- α* , quant à la première portion bouillant avant 110°, c'est principalement du *benzonitrile*, ainsi que le montre la saponification par HCl alcoolique : il s'est formé du NH^4Cl (Cl trouvé 66,77 calculé 66,26) et on a eu un liquide sentant fortement le benzoate d'éthyle.

Quant à la solution aqueuse, on l'a évaporée à siccité et reprise par l'alcool chaud : il s'est formé des prismes $\text{F. } 131^\circ$ sol. en H^2O et donnant avec HNO^3 conc. un précipité blanc : c'est de l'urée ainsi que le montre l'analyse (N trouvé 45,6 0/0, calc. 46,6) :

On a donc eu surtout de l'oxime, très peu de nitrile et on n'a pas constaté d'amide.

2° *expérience*. — On a repris l'action en soumettant à une ébullition plus prolongée, 20 gr. de matière ont été maintenus à l'ébullition avec 100 cc. d'eau pendant 3 h. $\frac{1}{2}$. Après refroidissement le liquide a été extrait à l'éther. La solution éthérée, séchée sur Na^2SO^4 a été évaporée au B.-M., puis, soumise à la distillation sous 14 mm. Il a passé : 1 cc. jusqu'à 96°, 1 cc. de 96 à 118°, enfin la majeure partie du liquide a distillé à une température voisine de 120° et finalement bien que le bain de paraffine ait été porté jusqu'à 170°, il est resté sans distiller quelques décigrammes d'un liquide qui par refroidissement s'est pris en une masse cristalline.

La portion principale passant vers 120° s'est concrétée par un germe en une masse cristalline fondant vers 30°. C'est de la *benzal-doxime- α* ainsi que le montre la cryoscopie dans l'ac. acétique (P. M. trouvé 122, calc. 121). Une solution dans l'éther donne par action de HCl gazeux un précipité blanc de chlorhydrate $\text{f. vers } 64^\circ$ et très hygrométrique.

Les premières portions contiennent surtout du *benzonitrile*, ainsi que le montre une cryoscopie dans l'ac. acétique (P. M. trouvé 108 calc. 103). Après avoir précipité par action de HCl en sol. éthérée la presque totalité de l'oxime qui souillait le corps, on l'a mis, après avoir chassé l'éther, en sol. alcoolique et on a saponifié par HCl : le produit obtenu distillé a laissé un précipité de NH^4Cl caractérisé par ses réactions. Le liquide séparé exhalait une forte odeur de benzoate d'éthyle ; on a saponifié ce liquide par la potasse

alcoolique qui donne un précipité sol. dans l'eau : la dissolution acidifiée et extraite à l'éther a laissé des cristaux d'ac. benzoïque f. vers 118° , avec une odeur caractéristique de benjoin.

Quant à la masse solide finale, elle est insol. dans H_2O , sol. dans l'alcool et C_6H_6 chaud, peu dans l'éther et C_6H_6 froid : une extraction au C_6H_6 l'a livré en paillettes f. 124° , par action de $NaOH$ aq. ce composé se dissout avec dégagement de NH_3 et il reste une dissolution qui, acidulée fournit quelques cristaux d'ailleurs impurs. La trop petite quantité de ce corps ne m'a pas permis d'élucider plus complètement sa nature, mais par analogie avec ce qui se passe à des températures plus élevées, je le regarde comme étant de la *benzamide*.

La couche aqueuse lentement évaporée a donné un produit qui repris par l'alcool chaud a cristallisé en prismes compacts f. 131° avec décomposition : c'est de l'*urée*.

On voit donc que dans ce cas, il y a eu surtout formation d'oxime avec un peu de nitrile et peut-être une petite quantité de benzamide.

II. — Action de l'eau à 120° .

1^{re} expérience. — L'expérience a porté sur 7 gr. de benzalcarbamidoxime et 30 cc. d'eau, qui ont été chauffés en tube scellé 3 h. $\frac{1}{2}$ de 110 - 120° . A l'ouverture du tube, il s'est dégagé un gaz troublant l'eau de chaux et qui est CO_2 . Il n'a d'ailleurs pas été possible de percevoir d'odeur de NH_3 . Le liquide a été traité comme précédemment et l'on a recueilli passant sous 14 mm. : 1^o 1 cc. au-dessous de 96° formé de *benzonitrile* souillé d'oxime et reconnu par saponification par HCl après s'être débarrassé de la majeure partie de l'oxime sous forme de chlorhydrate ;

2^o 1,3 cc. de 115 à 125° avec prédominance à 118° , formé de *benzaldoxime- α* se concrétant par un germe et fondant vers 30° (cryoscopie dans l'ac. acétique P. M. trouvé 120 , calc. 121) ;

3^o Environ la $\frac{1}{2}$ du liquide soumis à la distillation est resté sans passer même à 160° et s'est repris en masse : celle-ci extraite au C_6H_6 chaud a donné des paillettes blanches f. 126 - 127° , peu sol. en H_2O et éther, c'est de la *benzamide*, identifiée par cryoscopie dans l'ac. acétique (P. M. trouvé 127 calc. 121), un dosage de N (N trouvé $11,81$ calc. $11,57$) et saponification à la soude alcoolique.

La couche aqueuse évaporée a donné de l'*urée* f. 132° identifiée par son dosage de N. (N 0/0 trouvé $46,84$ calc. $46,66$).

On a donc eu dans ce cas les mêmes produits qu'à 100° mais avec augmentation de la benzamide aux dépens de l'oxime.

2° *expérience*. — 21 gr. de matière et 90 cc. d'eau ont été chauffés 8 heures, en tubes scellés de 120-130°. Les traitements ont été les mêmes et l'on a obtenu passant à 14 mm :

1° 3 cc. au-dessous de 100° formés d'un mélange de nitrile et d'oxime dont on s'est débarrassé en majeure partie par précipitation sous forme de chlorhydrate en sol. étherée; après neutralisation et évaporation de l'éther, il a passé vers 100° sous 45 mm. un mélange de *benzonitrile* et de *benzaldéhyde* (donnant une phénylhydrazone) le benzonitrile dominant d'ailleurs (N 0/0 trouvé dans le mélange : 11,28 — cryoscopie dans l'ac. acétique : P.M. trouvé 109°). La saponification par NaOH a donné NH³ et du benzoate. La présence d'aldéhyde doit probablement être attribuée aux opérations effectuées pour séparer les composants du mélange (un peu d'oxime resté dans le mélange a pu également donner de l'hydrazone).

2° 1 cc. de 100-115° mélange contenant surtout de l'oxime.

3° 2,5 cc. à 118° formé de *benzaldoxime-α*, f. vers 30° (cryoscopie dans l'ac. acétique P. M. trouvé 119 calc. 121), enfin il est resté la 1/2 du liquide à distiller qui après extraction au C⁶H⁶ chaud a été reconnu comme *benzamide* f. 128° identifié par la saponification et dosage de N (N 0/0 trouvé 11,65 calc. 11,57).

La couche aqueuse a donné de l'urée f. 132° (N 0/0 trouvé 45,44 calc. 46,67) et un peu de produit de décomposition donnant la réaction du biuret.

On a donc eu les mêmes résultats à 120° quelle que soit la longueur de la chauffe.

III. — Action de l'eau au-dessus de 160°.

L'expérience a porté sur 7 gr. de matière et 30 cc. d'eau, chauffés durant 2 h 1/2 à une température allant de 160 à 220°.

Les traitements ont été ensuite les mêmes que précédemment : l'on a eu passant sous 13 mm.

1° 1 cc. au-dessous de 85° formé de *benzonitrile* souillé d'oxime (N 0/0 trouvé 12,05 calc. 13,59), donnant par saponification à NaOH aq., NH³ et du benzoate transformé ensuite en ac. benzoïque f. 120°.

2° 1 cc.,5 à 118, se concrétant par un germe et fondant vers 30° : c'est de la *benzaldoxime-α*, ainsi que le montre une cryoscopie dans l'ac. acétique (P. M. trouvé 125, calc. 121). Enfin il est resté environ la 1/2 du produit soumis à la distillation qui s'est repris en masse : celle-ci épuisée au C⁶H⁶ bouillant a donné des paillettes

blanches de *benzamide* f. 127° identifiée par un dosage de N (N 0/0 trouvé 11,55, calc. 11,57) et saponification à la soude aq.

Quant à la solution aqueuse, évaporée et reprise par l'alcool chaud elle a donné un précipité, qui recristallisé dans l'acétone fond à 131° c'est de l'urée.

On voit donc que dans ce cas nous avons les mêmes résultats que précédemment, encore plus accentués par la diminution de l'oxime, plus ou moins décomposée à cette température.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'École normale supérieure.)

N° 64. — Sur la formule de l'élatérine ; par M. A. BERG.

En 1831, presque simultanément, Hennell (1) et Morriès (2) retirèrent de l'élatérium, substance purgative préparée avec le produit d'expression des fruits de l'Ecballium élatérium (cucurbitacées), un principe actif cristallisé, l'élatérine.

Ce corps fut de nouveau obtenu par Zwenger (3) en 1842. Ce dernier auteur en fit l'analyse et lui attribua la formule $C^{20}H^{28}O^5$. Voici les nombres qu'il a trouvés :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{20}H^{28}O^5$.
	I.	II.	
C.....	69.485	69.292	68.96
H.....	8.225	8.208	8.04
O.....	22.290	22.500	22.98

Il est à remarquer que, contrairement à ce qui se produit d'ordinaire, le pourcentage en carbone est supérieur au nombre théorique.

D'autres auteurs se sont occupés de l'élatérine surtout au point de vue de sa préparation et des réactions colorées permettant de la caractériser, mais aucune recherche précise n'a été faite sur les dédoublements et les réactions chimiques de ce corps.

Il y a quelques années, ayant eu l'occasion de m'occuper de cette question, je préparais une assez grande quantité de ce corps et je fus amené à découvrir que l'élatérine ne préexiste pas toute formée dans l'Ecballium mais s'y trouve à l'état de glucoside qui se dédouble, lors de l'expression des fruits, par l'action d'une diastase particulière, l'élatérase (4) qui existe dans d'autres cucurbitacées (5).

(1) *Journ. of the Roy. Institut*, 1831, t. 1, p. 352.

(2) *Edimb. Med. Surg. Journ.*, 1831, t. 35, p. 339

(3) *Ann. Pharm. Chem.*, 1842, t. 43, p. 359

(4) *Bull. Soc. chim.* (3), 1897, t. 17, p. 85.

(5) *A. F. A. S.*, session de Paris, 1900.

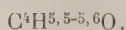
J'ai repris dernièrement l'étude de l'élatérine et me suis attaché à en déterminer la formule.

Les analyses que j'ai faites sur cette substance diffèrent de celles de Zwenger par un pourcentage en carbone un peu plus faible.

C.....	68.59	68.77	68.79
H.....	8.04	7.97	8.04
O.....	23.36	23.26	23.17

Ces nombres s'accordent mieux avec la formule $C^{20}H^{28}O^5$ que ceux de Zwenger puisqu'il est normal de trouver un peu moins de carbone que n'en exige la théorie.

En tout cas, il n'y a pas de doute possible sur le rapport de 4 à 1 du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes d'oxygène. Ces analyses donnent pour ce rapport en moyenne 3.95. Le rapport correspondant pour l'hydrogène est compris entre 5,5 et 5,6. La formule de l'élatérine sera dès lors un multiple de :



Le multiple 5 correspond à la formule de Zwenger $C^{20}H^{28}O^5 = 348$, le multiple 6 à $C^{24}H^{32}O^6 = 416$, le multiple 7 à $C^{28}H^{38-40}O = 486-488$ et le multiple 8 à $C^{32}H^{44}O^8 = 556$.

Certaines expériences m'avaient donné des doutes sur l'exactitude de la grandeur moléculaire adoptée par Zwenger, aussi ai-je entrepris de déterminer le poids moléculaire par les méthodes cryoscopiques et par quelques méthodes détournées. Une difficulté se présentait pour la cryoscopie : le corps est très peu soluble dans les dissolvants habituellement employés ; seul le phénol le dissout presque en toutes proportions. J'ai dû me contenter de ce dissolvant qui m'a donné les résultats suivants :

Poids du dissolvant.....	20,050	26,124
Poids du corps.....	1,0945	1,254
Abaissement observé.....	0°,87	0°,75

Ce qui avec la constante 74 donne

Poids moléculaire	464	473
-------------------------	-----	-----

Ces valeurs s'accordent assez bien avec le multiple 7 en C^{28} qui correspond au poids moléculaire 486-488.

D'autre part, l'élatérine réagit sur l'anhydride acétique pour donner un dérivé acétylé. En employant des poids connus d'élatérine et d'anhydride acétique, puis décomposant, après l'action,

l'excès d'anhydride et titrant par la méthode de Duclaux l'acide acétique formé, j'ai trouvé pour le poids moléculaire, en supposant la fixation d'un seul radical acétyle, la valeur 246 incompatible avec les résultats cryoscopiques. Il faut donc admettre la fixation de deux radicaux acétyles, ce qui donne 492 pour le poids moléculaire nombre voisin de celui qui correspond à la formule en C^{28} . Cela montre de plus la présence dans l'élatérine de deux hydroxyles étherifiables.

Ce dérivé diacétylé, cryoscopé dans l'acide acétique, m'a donné 537 au lieu de 570, nombre théorique.

Enfin traitée par la potasse alcoolique, l'élatérine se dédouble d'abord en acide acétique et en un corps que j'ai appelé élatéridine, soluble dans les alcalis, précipitable de ces solutions par l'acide carbonique et ayant par suite des allures phénoliques. Le dosage de l'acide acétique formé dans cette réaction m'a conduit au poids moléculaire 506.

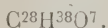
Par l'action ultérieure de la potasse, l'élatéridine se transforme en un acide, l'acide élatérique, donnant un sel de cadmium contenant 11,3 0/0 de ce métal. Le poids moléculaire de ce sel est donc voisin de 1000 et par suite, en supposant l'acide monobasique, ce dernier aurait un poids moléculaire voisin de 445, ce qui s'accorde encore avec la formule en C^{28} .

Reste à choisir entre $C^{28}H^{38}O^7$ et $C^{28}H^{40}O^7$. Le pourcentage correspondant à ces formules est :

	Calculé	
	pour $C^{28}H^{38}O^7$.	pour $C^{28}H^{40}O^7$.
C.....	69.13	68.87
H.....	7.81	8.19
O.....	23.06	22.94

L'hydrogène, dans toutes mes analyses, n'ayant jamais dépassé 8,04 0/0, et cet élément étant toujours déterminé par excès, on voit que l'accord se fait mieux avec la première formule.

Il résulte, en résumé, des diverses déterminations précédentes, que l'élatérine doit être représentée par la formule :



Je continue l'étude des produits dérivés de l'élatérine, élatéridine et acide élatérique, étude rendue très pénible par la difficulté de purifier ces composés qui sont tous amorphes et non-volatils.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur la combustion de l'acétylène par l'oxygène; P. MAURICHEAU-BEAUPRÉ (*C. R.*, t. 142, p. 165; 15.1.1906). — L'auteur a constaté que la flamme du chalumeau oxy-acétylénique produisait dans l'air des quantités notables d'ozone et de composés oxygénés de l'azote.

R. MARQUIS.

Sur l'existence des sulfures de phosphore; H. GIRAN (*C. R.*, t. 142, p. 398; 12.2.1906). — L'auteur a déterminé les points de fusion d'une série de mélanges de S et P, préalablement chauffés vers 200° de façon à provoquer la combinaison des deux métalloïdes. La courbe construite en prenant comme abscisses les temp. de fusion et, comme ordonnées, les proportions de soufre dans le mélange présente 4 maxima : +167°, +296°, +272° et +314° qui correspondent aux sulfures P^4S^3 , P^2S^3 , P^2S^5 et PS^6 . Elle présente aussi 4 minima : -40°, +46°, +230° et +243° qui correspondent à des eutectiques dont les compositions sont voisines de celles qu'auraient les sulfures P^2S , PS , PS^2 et PS^3 .

R. MARQUIS.

Recherches sur les combinaisons halogénées des borates de baryum et de strontium; L. OUVRARD (*C. R.*, t. 142, p. 281; 29.1.1906). — Le refroidissement lent d'un mélange fondu d'anhydride borique et de $SrCl_2$ sec fournit de petites aig. peu altérables par l'eau même chaude et par l'ac. acétique ét., répondant à la formule $5B^2O^3, 3SrO, SrCl_2$.

Lorsqu'on ajoute de l'oxyde de strontium au mél. précédent dans une proportion qui ne dépasse pas 1 moléc. pour 1 moléc. d'anhydride borique, on obtient les mêmes cristaux plus développés. Mais si l'on augmente la quantité d'oxyde, on obtient de larges lamelles, plus altérables par l'eau que les cristaux précédents, et qui ne peuvent être isolées qu'à l'aide d'un tour de main particulier. Ces lamelles représentent le borate $B^2O^3.SrO$, elles sont sol. dans l'ac. acétique dilué. Sous l'action de l'eau, elles se transforment en borate hydraté $B^2O^3.SrO, 2H^2O$.

En augmentant la proportion de SrO jusqu'à 3 moléc., on peut isoler le borate $B^2O^3, 2SrO$ en prismes que l'eau transforme en borate hydraté $B^2O^3, SrO, 4H^2O$. En employant $SrBr^2$, on obtient le

borate bromé $5\text{B}^2\text{O}^3, 3\text{SrO}, \text{SrBr}^2$ et les mêmes borates que précédemment.

Le baryum fournit des produits absolument analogues aux précédents.

Les iodures de Ba et Sr ne donnent pas de composé iodé.

R. MARQUIS.

Préparation électrolytique de l'étain spongieux ; D. TOM-MASI (*C. R.*, t. 142, p. 86; 8.1.1906).

Sur le siliciure cuivreux ; Em. VIGOUROUX (*C. R.*, t. 142, p. 87; 8.1.1906). — L'auteur a préparé un siliciure cuivreux cristallisé en fondant, dans une nacelle de porcelaine revêtue intérieurement de silice, un mélange de 10 p. de silicium et 90 p. de cuivre. La nacelle était placée dans un tube de porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène. Le culot formé renferme 4.32 de Si libre dont on le débarrasse par une lessive chaude de soude à 50/0. Le résidu, lavé et séché, répond à la formule Cu^4Si . Cet alliage présente l'éclat métallique, il est dur et cassant. Sa couleur est blanc d'argent, mais il se ternit rapidement et passe au jaune pâle et au rouge brique. Fondu dans l'hydrogène, il donne un culot blanc d'argent, brillant, sillonné de stries cristallines. Sa densité à 0° est 7.48.

Les ac. chlorhydrique et fluorhydrique agissent à peine sur le siliciure cuivreux. L'ac. SO^4H^2 conc. et chaud l'attaque assez facilement. L'ac. nitrique étendu l'attaque facilement et complètement, surtout à chaud. Les solutions alcalines n'ont qu'une action faible, même à chaud. Le chlore sec attaque le siliciure avant le rouge.

R. MARQUIS.

Réduction des chlorures d'argent et de cuivre par le calcium ; L. HACKSPILL (*C. R.*, t. 142, p. 89; 8.1.1906). — En chauffant, dans un tube de porcelaine vide d'air, une nacelle de fer contenant des proportions variables de chlorure d'argent et de tournure de calcium, l'auteur a obtenu des alliages, dont le plus riche en Ca contenait 45 0/0 de ce métal. Ce dernier alliage était spongieux; ceux contenant 6.3 et 13.3 0/0 de Ca étaient homogènes. En opérant dans un creuset de fer brasqué à la magnésie et fermé par un couvercle à vis, avec un mél. de 75 gr. AgCl et 40 gr. Ca chauffé au rouge, on obtient un culot cassant contenant 16 0/0 de Ca.

Les alliages Ag-Ca sont gris, leur cassure est cristalline, on peut les pulvériser facilement. Chauffés à l'air, ils s'oxydent avant

de fondre. Chauffé dans le vide vers 900° , l'alliage riche en Ca s'enrichit rapidement en Ag; si l'on chauffe trop fort ou trop longtemps, l'argent lui-même se volatilise.

Tous ces alliages sont attaqués à froid par l'eau. L'alliage à 45 0/0 de Ca est attaqué lentement par l'alcool à 95 0/0 bouillant.

En opérant avec Cu^2Cl^2 , l'auteur a obtenu un alliage Cu-Ca à 180/0 de Ca sous forme d'un culot jaune orangé très cassant contenant en outre 10/0 env. de Si. Les propriétés de cet alliage sont comparables à celles de l'alliage d'argent.

R. MARQUIS.

Sur un siliciure de thorium; O. HÖNIGSCHMID (*C. R.*, t. 142, p. 157; 15.1.1906). — Il paraît impossible d'arriver à un siliciure de thorium en réduisant l'oxyde de ce métal par le silicium au four électrique. La réduction est incomplète et l'excès d'oxyde ne peut être séparé. Le siliciure de thorium a été obtenu soit en chauffant vers 1000° un mélange de silicium, de thorium et d'aluminium, soit en chauffant vers 1200° un mélange de 15 gr. de fluorure double de Th et K, 60 gr. de fluosilicate de K et 50 gr. d'Al. Après refroidissement lent, il reste au fond du creuset un culot d'aluminium rempli de cristaux lamellaires quadratiques qu'on isole par un traitement à la potasse, qui dissout Al et Si en excès. Le siliciure de thorium est en lamelles quadratiques dont la couleur et l'éclat gras rappellent le graphite très pur. Sa densité à 16° est 7.96.

L'hydrogène ne l'attaque pas au rouge. Le fluor, Cl, Br, I l'attaquent à des temp. diverses. Il brûle dans l'oxygène; s'enflamme à l'air au rouge lorsqu'il est finement divisé. Il est également attaqué avec incandescence par les vapeurs de S et Se ainsi que par HCl au-dessous du rouge.

Les hydracides le dissolvent lentement à froid, rapidement à chaud. Il se dissout lentement dans NO^2H ét. ou conc. et plus difficilement dans SO^4H^2 conc. Les sol. alcalines ne l'altèrent pas, mais les alcalis fondus l'attaquent avec incandescence.

L'analyse assigne à ce siliciure de thorium la formule ThSi^2 .

R. MARQUIS.

Sur un alliage de thorium et d'aluminium; O. HÖNIGSCHMID (*C. R.*, t. 142, p. 280; 29.1.1906). — La réduction de l'oxyde de thorium par l'aluminium au four électrique, la combinaison directe de l'aluminium et du thorium dans le vide à haute temp. et la réduction par l'aluminium du fluorure double de Th et K permettent de préparer un alliage de thorium et d'aluminium cristallisé en

longues aig. prismatiques hexagonales, possédant la couleur et l'éclat métallique de l'aluminium et dont la composition répond à la formule ThAl^3 .

Ces cristaux brûlent dans le fluor et le chlore et sont attaqués par Br et I sans incandescence. Inaltérables à l'air, ils s'oxydent au rouge et brûlent avec éclat. Ils sont attaqués par tous les acides minéraux. Les sol. alcalines sont sans action sur eux, mais ils sont oxydés avec incandescence par les alcalis et les carbonates alcalins fondus.

R. MARQUIS.

Un nouveau type de composé dans le groupe des métaux rares; C. MATIGNON et E. CAZES (*C. R.*, t. 142, p. 83; 8.1.1906).

— Le chlorure de samarium SmCl^3 peut être réduit : soit par l'hydrogène, à une temp. assez élevée, soit par le gaz ammoniac, soit par l'aluminium. Dans tous les cas, le produit de la réduction est constitué par du *chlorure samareux* SmCl^2 , qui se présente sous la forme d'une masse cristalline brun foncé, dont la poudre est rouge brun. Au microscope, la poudre paraît rouge, transparente et cristalline. Sa densité est de 3.687 à 22°. Le chlorure samareux est insol. dans le sulfure de carbone, le benzène, le toluène, le chloroforme, la pyridine, l'alcool. Il se dissout dans l'eau en donnant une liq. rouge brun très foncée, mais en même temps il y a dégagement d'hydrogène et décoloration avec formation d'oxyde de samarium insoluble. L'hydrogène et le gaz ammoniac, dans les conditions où ils réduisent le chlorure samarique, sont sans action sur les chlorures de néodyme et de praséodyme.

R. MARQUIS.

Les sulfates des métaux rares; Camille MATIGNON (*C. R.*, t. 142, p. 276; 29.1.1906). — L'auteur a déterminé la chaleur de formation des sulfates de La, Pr, Nd, Sm en mesurant, d'une part, la chaleur de dissolution des sulfates anhydres dans l'eau :

$(\text{SO}^4)^3\text{La}^2$ sol. + Aq = $(\text{SO}^4)^3\text{La}^2$ diss.....	^{Cal} +34,6
$(\text{SO}^4)^3\text{Pr}^2$ sol. + Aq = $(\text{SO}^4)^3\text{Pr}^2$ diss.....	+36,0
$(\text{SO}^4)^3\text{Nd}^2$ sol. + Aq = $(\text{SO}^4)^3\text{Nd}^2$ diss... ..	+36,5
$(\text{SO}^4)^3\text{Sm}^2$ sol. + Aq = $(\text{SO}^4)^3\text{Sm}^2$ diss.....	+38,4

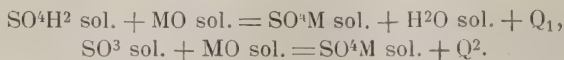
d'autre part, la chaleur de dissolution des oxydes dans SO^4H^2 ét. :

La^2O^3 sol. + $3\text{SO}^4\text{H}^2$ diss. = $(\text{SO}^4)^3\text{La}^2$ diss.....	^{Cal} +117,6
Pr^2O^3 sol. + $3\text{SO}^4\text{H}^2$ diss. = $(\text{SO}^4)^3\text{Pr}^2$ diss.....	+106,5
Nd^2O^3 sol. + $3\text{SO}^4\text{H}^2$ diss. = $(\text{SO}^4)^3\text{Nd}^2$ diss....	+106,4
Sm^2O^3 sol. + $3\text{SO}^4\text{H}^2$ diss. = $(\text{SO}^4)^3\text{Sm}^2$ diss...	+ 97,4

On déduit de ces chiffres les relations suivantes :

$3\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ sol.} + \text{La}^2\text{O}^3 \text{ sol.} = (\text{SO}^4)^3\text{La}^2 \text{ sol.} + 3\text{H}^2\text{O sol.}$	Cal 138,2
$3\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ sol.} + \text{Pr}^2\text{O}^3 \text{ sol.} = (\text{SO}^4)^3\text{Pr}^2 \text{ sol.} + 3\text{H}^2\text{O sol.}$	125,7
$3\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ sol.} + \text{Nd}^2\text{O}^3 \text{ sol.} = (\text{SO}^4)^3\text{Nd}^2 \text{ sol.} + 3\text{H}^2\text{O sol.}$	125,1
$3\text{SO}^4\text{H}^3 \text{ sol.} + \text{Sm}^2\text{O}^3 \text{ sol.} = (\text{SO}^4)^3\text{Nd}^2 \text{ sol.} + 3\text{H}^2\text{O sol.}$	113,8

L'auteur compare ensuite les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 rapportées à des quantités de sulfate contenant deux valences de l'élément métallique et ressortant des équations suivantes :



Il établit cette comparaison entre les quatre métaux étudiés et le calcium, le baryum, le plomb, l'argent. Il en déduit que les points correspondants dans les courbes de dissociation en systèmes monovariants des sulfates de lanthane et proséodyme, d'une part, de néodyme et de samarium, d'autre part, doivent présenter un écart de température de 70° à 80° .

R. MARQUIS.

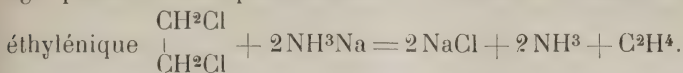
Sur les iodomercurates de calcium; A. DUBOIN (*C. R.*, t. 142, p. 395; 12.2.1906). — On dissout dans l'eau tiède, alternativement et jusqu'à refus, de l'iodure de calcium et du biiodure de mercure, en terminant par un léger excès d'iodure de calcium. La liqueur obtenue, dont la densité à $15^\circ,9$ est de 2.89, laisse déposer, par un refroidissement de quelques degrés, des cristaux jaunes, volumineux, très déliquescents, dont l'analyse conduit à la formule $\text{CaI}^2.4,3\text{HgI}^2.12,3\text{H}^2\text{O}$. La densité à 0° de ces cristaux est 3,258 à 3,337. Ils sont solubles dans un certain nombre de liquides organiques. Les eaux-mères du sel précédent, refroidies à 0° , laissent déposer de petits cristaux, moins déliquescents que les précédents, ayant pour formule $\text{CaI}^2.5\text{HgI}^2.8\text{H}^2\text{O}$. Si l'on refroidit la sol. au-dessous de 0° , on voit apparaître de longs prismes accolés, striés dans la longueur, dont la formule est $3\text{CaI}^2.4\text{HgI}^2,24\text{H}^2\text{O}$; la densité de ces derniers cristaux est, à 0° , 3.56 à 3.66. Les deux derniers iodomercurates sont décomposés par l'eau avec formation d'iodure mercurique rouge. Ils sont solubles dans quelques liquides organiques.

R. MARQUIS.

Sur les conditions d'hydrogénation, par les métaux ammoniums, de quelques dérivés halogénés des carbures gras : Préparation des carbures éthyléniques et forméniques; E. CHABLAY (*C. R.*, t. 142, p. 93; 8.1.1906). — Voy. *Bulletin*, t. 33, p. 1018. — L'auteur a étudié l'action des métaux-ammoniums

sur les dér. dihalogénés. Le sens de la réaction varie avec la forme du dérivé halogéné.

Avec les corps du type chlorure d'éthylène, le sodammonium agit par son métal pour enlever le chlore et donner le carbure



Il en est ainsi avec le chlorure d'éthylène lui-même et avec les bromures de propylène, de pseudobutylène et d'isobutylène. Le bromure de triméthylène fournit du triméthylène.

Avec les corps du type chlorure d'éthylidène (chlorures de méthylène, de propylène, chloracétol), le sodammonium agit comme hydrogénant et donne le carbure saturé correspondant. Toutefois, des réactions secondaires donnent lieu à la formation d'une certaine quantité de carbure éthylénique.

R. MARQUIS.

Observations au sujet du composant C(OH) des alcools tertiaires; L. HENRY (*C. R.*, t. 142, p. 129; 15.1.1906). — Dans ce mémoire, l'auteur étudie l'influence des substitutions sur les caractères spécifiques de l'hydroxyle alcoolique. Prenant comme critérium l'action de l'ac. chlorhydrique et celle du chlorure d'acétyle, il montre que les alcools tertiaires ont les analogies les plus voisines avec les bases alcalines minérales. Il montre ensuite que ces analogies diminuent, que le caractère de « base hydroxylée » s'atténue chez l'alcool, soit lorsque les groupements carbonés voisins portent des substitutions négatives (Cl, Br, CN, CO²C²H⁵), soit lorsque le groupement C(OH) porte 1, 2 ou 3 hydrogènes (alcools secondaires, alcools primaires, alcool méthylique), ou bien 1 atome d'oxygène (acides). Il met à ce propos en parallèle, d'une façon fort intéressante, les propriétés de l'acide acétique et de l'alcool éthylique au point de vue de leur action sur le sodium, l'acide chlorhydrique et le chlorure d'acétyle.

Partant de cette définition que les alcools sont les bases hydroxylées formées par le carbone, l'auteur conclut que les alcools tertiaires, dans leur représentant le plus simple, le triméthylcarbinol, constituent le type parfait de la fonction alcool.

R. MARQUIS.

Sur l'addition de l'acide chlorhydrique à l'oxyde d'isobutylène (CH³)²-C-CH³; L. HENRY (*C. R.*, t. 142, p. 493; 26.2.1906).



— L'oxyde d'isobutylène s'obtient en traitant par la potasse sèche

la chlorhydrine α $\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{OH})-\text{CH}^2\text{Cl}$ qui se prépare elle-même facilement en traitant le bromure de méthylmagnésium par l'acétone monochlorée ou le chloracétate d'éthyle.

L'oxyde d'isobutylène se combine énergiquement avec HCl, soit gazeux, soit en sol. concentrée pour donner la chlorhydrine β $\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} > \text{CCl}-\text{CH}^2-\text{OH}$.

Les deux chlorhydrines α et β sont des liquides un peu épais, d'odeur agréable. L' α bout à 126°-128° et fond à -20°; la β bout à 132°-133° et est incongelable. Elles se dissolvent toutes deux dans l'acide chlorhydrique fumant; mais, si l'on chauffe vers 60°, alors que la chlorhydrine β se sépare inaltérée, la chlorhydrine α se sépare à l'état de chlorure d'isobutylène $(\text{CH}^3)^2=\text{CCl}-\text{CH}^2\text{Cl}$, bouillant à 108°-109°. Le mélange nitrosulfurique (2 vol. SO^4H^2 , 1 vol. NO^3H conc.) dissout les deux chlorhydrines, mais alors que l' α reste dissoute, la β se sépare bientôt à l'état d'éther nitrique. La chlorhydrine α est peu attaquée par l'ac. nitrique à froid; la β , au contraire, est oxydée à la temp. ordinaire.

Enfin, la chlorhydrine β , traitée par NO^2H , se transforme aisément en éther nitreux, ce qui n'a pas lieu pour la chlorhydrine α .

L'auteur compte se servir de ces faits pour résoudre la question de la fixation de l'ac. hypochloreux sur l'isobutylène.

R. MARQUIS.

Dérivés asymétriques de l'hexane-diol-1.6; éther diéthylique et diiodure de l'heptanediol-1.7; R. DIONNEAU (*C. R.*, t. 142, p. 91; 8. 1. 1906). — Appliquant la méthode de M. Hamonet, l'auteur a transformé, par le gaz bromhydrique à froid, la diéthylène de l'hexane-diol-1.6 en éthoxybromchexane-1.6 :



La réaction est d'ailleurs complexe et fournit, en outre du produit cherché, le dibromure correspondant, ainsi que le glycol hexaméthylénique, en même temps qu'il reste de la diéthylène non altérée. La bromoéthylène bout à 121°-123° sous 35 mm. On la transforme en iodoéthylène par NaI en sol. alcoolique. L'iodoéthylène bout à 138°-139° sous 35 mm.; $d_4^{11} = 1.379$; elle peut être aisément séparée de la diéthylène qui bout à 112° sous la même pression.

Le dérivé magnésien de l'iodoéthylène, traité par $\text{ICH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$, donne le *diéthoxyheptane-1.7*, liq. incol. à odeur de fruits, bouillant à 129° sous 35 mm., à 225° sous la pression ordinaire, $d_4^{11} = 0.853$.

Chauffé avec HI à 100°, le diéthoxyheptane donne le *diiodoheptane-1.7*, liq., bouillant à 178° sous 20°, se solidifiant dans un mél. réfrigérant en une masse crist. incol. f. vers 0° ; $d_4^{20} = 1.943$.

R. MARQUIS.

Condensation glycidique des aldéhydes avec l'éther α -chloropropionique; G. DARZENS (*C. R.*, t. 142, p. 214; 22.1.1906).

— Les aldéhydes grasses ont été condensées avec l' α -chloropropionate d'éthyle pour former des éthers glycidiques $\alpha\beta$ disubstitués du type $R \cdot CH - C \begin{smallmatrix} \nearrow CH^3 \\ \searrow CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$. Les rendements sont faibles (20 à



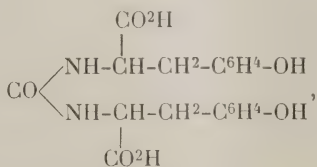
30 0/0). La saponification de ces éthers donne des acides relativement stables dont la décomposition pyrogénée, fort complexe, n'a pas permis de préparer des cétones.

Les aldéhydes aromatiques se condensent, au contraire, avec de très bons rendements. Les acides glycidiques obtenus se décomposent nettement en CO^2 et en cétones du type $R \cdot CH^2 \cdot CO \cdot CH^3$.

L'éth. α -méthyl- β -phénylglycidique est liq. et bout à 153°-154° sous 18 mm. L'éth. α -méthyl- β -anisylglycidique bout à 189°-190° sous 20 mm. L'éth. α -méthyl- β -pipéronylglycidique bout à 205°-210° sous 15 mm. L'éth. α -méthyl- β -furfurylglycidique bout à 150°-151° sous 30 mm. Ce dernier éth. a été transformé en *furfurylacétone* $C^4H^3O \cdot CH^2 \cdot CO \cdot CH^3$, liq. incol. bouillant à 179°-180° et ayant une odeur de raifort, sol. dans HCl ét. de 1 vol. d'eau. *Semicarbazone* f. à 173°-174°, *oxime* liq. bouillant à 135°-140° sous 25 mm.

R. MARQUIS.

Sur la soudure synthétique des acides amidés dérivés des albumines; L. HUGOUNENG et A. MOREL (*C. R.*, t. 142, p. 48; 2.1.1906). — L'urée symétrique de la tyrosine :



a été obtenue en traitant à froid une sol. aqueuse du sel de soude de la tyrosine par $COCl^2$. Elle forme un ppté blanc qu'on lave à l'eau, dissout dans l'alcool et reprécipite par l'eau. Les flocons obtenus, desséchés, donnent une poudre blanche brunissant vers

150° et fondant en se décomposant à 240°. Le réactif de Millon colore ce corps en rouge. L'urée mixte phénylique de la tyrosine se prépare en traitant à 0° une sol. aqueuse de tyrosinate de sodium par 1 moléc. d'isocyanate de phényle, en agitant. Il se forme de la diphénylurée qu'on sépare par filtration; l'urée mixte est pptée par un acide. On la purifie par deux ou trois dissolutions dans les alcalis suivies de pptions par un acide; on termine par une cristallisation dans l'alcool. Poudre cristalline blanche f. à 194° en se décomp., très peu sol. dans l'eau, plus sol. dans l'alcool; donne la réaction de Millon.

R. MARQUIS.

Sur les pouvoirs rotatoires des hexahydrobenzylidène et œnanthylidènegamphres et de leurs dérivés saturés correspondants, comparés aux mêmes pouvoirs des benzylidène et benzylgamphres; A. HALLER et F. MARCH (C. R., t. 142, p. 316; 5.2.1906). — L'hexahydrobenzylidènegamphre a été préparé en condensant le camphre sodé avec l'ald. hexahydrobenzoïque. Il forme de gros cristaux incolores f. à 49° très sol. dans l'éther et l'éther de pétrole. Son hydrogénation par l'amalgame de Na à 20/0, en sol. alcoolique donne l'hexahydrobenzylgamphre, liq. bouillant à 192° sous 24 mm.

L'œnanthylgamphre a été obtenu en faisant agir l'iodure d'heptyle normal sur le camphre sodé. Il est liquide et bout à 190° sous 25 mm. Pour le transformer en œnanthylidènegamphre, on le traite par le brome au B.M et l'on chauffe le produit bromé, lavé au carbonate de soude, avec de la diéthylaniline. L'œnanthylidènegamphre est liq. et bout à 180°-182° sous 20 mm.

Les pouvoirs rotatoires de ces composés, comparés à ceux des benzylidène et benzylgamphre sont les suivants, pris à 15° en sol. alcoolique :

Benzylidènegamphre.....	$[\alpha]_D = +425^{\circ}11'$
Hexahydrobenzylidènegamphre.....	+131,39
œnanthylidènegamphre.....	+136,40
Benzylgamphre.....	$[\alpha]_D = +144^{\circ}00'$
Hexahydrobenzylgamphre.....	+ 55,07
œnanthylgamphre.....	+ 51,13

On voit 1° que les pouvoirs rotatoires des nouveaux composés sont de beaucoup inférieurs à ceux des dérivés benzéniques correspondants; 2° que la rotation des dérivés alcoylés saturés continue à rester inférieure à celle des dérivés non saturés auxquels ils se rattachent; 3° que la nature des chaînes latérales saturées

C^6H^{11} , C^6H^{13} , qu'elle soit cyclique ou aliphatique, ne semble pas modifier sensiblement le pouvoir rotatoire dans les deux séries respectives.

Il faut en conclure que, dans le benzylidène-camphre et dans ses analogues, comme dans les benzylcamphres, c'est le caractère non saturé du noyau benzénique qui exerce son action sur l'élévation du pouvoir rotatoire de la molécule asymétrique à laquelle ce noyau est fixé.

R. MARQUIS.

Proportionnalité directe entre le point cryoscopique d'une eau minérale de la classe des bicarbonatées et la composition de cette eau exprimée en sels anhydres et en monocarbonates; Lucien GRAUX (*C. R.*, t. 142, p. 166; 15.1.1906).

Sur l'existence des bicarbonates dans les eaux minérales, et sur les prétendues anomalies de leur pression osmotique; L.-C. MAILLARD et Lucien GRAUX (*C. R.*, t. 142, p. 404; 12.2.1906).

Rôle de la matière organique dans la nitrification; A. MUNTZ et E. LAINÉ (*C. R.*, t. 142, p. 430; 19.2.1906). — Des observations faites, il résulte : 1° que, sous la forme d'humus, la matière organique, quelle que soit son abondance, n'entrave pas la nitrification; elle lui est plutôt favorable; 2° que cette abondance n'est cependant pas une condition indispensable, puisque des terres pauvres peuvent être graduellement amenées à une nitrification intensive; 3° que la matière humique paraît agir favorablement sur la multiplication des organismes et que, d'une manière générale, une terre est d'autant plus chargée d'organismes actifs et plus apte à entrer en nitrification rapide qu'elle contient plus d'humus.

R. MARQUIS.

BIBLIOGRAPHIE

Les Nouveautés chimiques pour 1906, par **C. POULENC**, docteur ès sciences. 1 vol. in-8 de 314 pages, avec 203 figures : 4 fr. Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris.

M. Poulenc conserve dans son ouvrage le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre sont rangés les appareils de physique qui s'appliquent particulièrement à la chimie, comme, par exemple, ceux qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes températures, etc. Signalons, en particulier, un nouveau dispositif pour la détermination du poids spécifique des substances en poudre, les appareils de détermination de la porosité des matériaux de construction, un nouveau pyromètre thermo-électrique.

Dans le second chapitre se trouvent réunis tous les appareils de manipulation chimique proprement dite et dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses. On y trouvera décrits de nouveaux brûleurs à gaz, d'ingénieux régulateurs de température, un nouveau dispositif de fermeture pour réfrigérants, etc.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse. On y trouvera des appareils très simples pour le dosage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, pour la détermination de la viscosité des huiles minérales, le dosage de la bière, etc.

Dans le cinquième et dernier chapitre sont classés les appareils intéressant la bactériologie, où l'auteur décrit en particulier de nouveaux types d'autoclaves.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 MAI 1906.

Présidence de M. GAUTIER, président.

A propos du procès-verbal, MM. Maillard et Mouneyrat prennent la parole :

M. MAILLARD, en réponse à une protestation de M. Mouneyrat, tient à faire observer que les critiques adressées par lui, dans la séance du 27 avril, à la méthode de destruction des matières organiques de M. Mouneyrat, sont dues uniquement à ce fait, que l'emploi de l'acide sulfurique n'avait pas été mis en lumière d'une façon suffisamment explicite au cours de cette séance. En présence de la description publiée par M. Mouneyrat dans le procès-verbal de la séance du 11 mai, M. Maillard reconnaît volontiers que cette méthode diffère de la simple incinération fractionnée.

L'emploi de l'acide sulfurique est d'ailleurs un excellent artifice, auquel ont eu recours les auteurs désireux d'éviter la perte de certains éléments par volatilisation sous forme de chlorures, — par exemple, M. Armand Gautier dans ses recherches sur l'arsenic, — Zuelzer, Lehmann, et leurs imitateurs, dans le dosage des métaux alcalins de l'urine, — M. L. Lapicque dans l'étude du fer de l'organisme, etc. Cette technique est donc très recommandable.

M. MOUNEYRAT, désireux de clore une discussion inutile, fait remarquer à la Société : que M. Maillard ne peut baser son argumentation, sur la note du procès-verbal de la séance du 29 avril, parcequ'il n'a été donné au *Bulletin* aucun extrait de sa communication.

M. Mouneyrat comme preuve de l'emploi de l'acide sulfurique, dans les conditions particulières qu'il a spécifiées, donne la purifi-

cation qu'il a faite de ce corps; purification dont il se serait évidemment passé si cet acide n'avait pas dû lui servir dans la méthode qu'il a indiquée.

M. Mouneyrat tient en outre à faire observer ici qu'il n'a jamais eu la prétention d'être le premier à se servir d'acide sulfurique pour la destruction des matières organiques, car bien des auteurs avant lui, et depuis fort longtemps, s'en sont servi *simultanément avec l'acide azotique* pour atteindre ce but. Mais il croit être le premier à l'utiliser, seul sans addition d'acide azotique dans les conditions qu'il a précisées et qu'il développera du reste plus longuement dans son mémoire au *Bulletin*.

Le procès-verbal est adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. RAYMOND (A.), lauréat et interne des hôpitaux, pharmacien à Biarritz.

M. JACOBSEN, chef des travaux à l'Université libre de Bruxelles.

M. RODILLON (Georges), pharmacien chimiste à Pessac (Yonne).

M. le professeur DEULOFEU y PECH (José), Université de Santiago (Espagne), act. 25, avenue Félix-Faure, à Paris.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. VIGOUROUX (E.), professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, présenté par MM. BARTHE et BÉHAL;

M. LIEUTIER (Marcel), licencié ès-sciences, 9, rue Pavillon à Marseille, présenté par MM. DOMERGUE et RIVALS;

M. GAULT (Henri), docteur ès-sciences, préparateur à la Faculté des Sciences, 10, rue Sonnini (Nancy), présenté par MM. HALLER et BLAISE.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la Brasserie et de la distillerie*, de Fernbach.

Le *Bulletin scientifique et industriel*, de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse.

M. J. BERTHAUD, 7 bis, boulevard Rochechouart, a déposé un pli cacheté à la date du 8 mai.

M. BRETEAU a envoyé une note sur un chlorhydrate de cocaïne ancien et altéré.

M. le Président annonce que M. Amé Pictet fera le samedi 2 juin à 4 heures, une conférence sur les alcaloïdes des tabacs à l'Ecole supérieure de pharmacie.

M. le Président retrace en quelques mots les différentes communications qui ont été faites au congrès de Rome. Ce congrès a été un succès. Près de 2.400 congressistes étaient présents et les noms des chimistes les plus illustres de l'Europe y étaient représentés. Le roi et la reine d'Italie ont bien voulu ouvrir le Congrès. Il rappelle l'accueil chaleureux qui a été fait par les Italiens aux savants qui y ont assisté et remercie la société de l'honneur qu'elle lui avait fait en le déléguant pour la représenter.

M. Daniel BERTHELOT rappelle que la méthode des conductibilités électriques se prête fort bien à l'étude des équilibres des sels en solution aqueuse. Dès 1888, M. Bouty, dans un mémoire paru aux *Annales de chimie*, a déterminé les proportions de bisulfate formé dans les mélanges de sulfate neutre et d'acide sulfurique, et mesuré les effets de la dilution, de la température et des excès de l'un ou l'autre des constituants. Ces expériences confirment les résultats de la thermochimie et permettent de les étendre à des liqueurs très étendues.

Dans des expériences publiées aux Comptes Rendus de 1889 à 1891 et aux *Annales* de 1891 à 1893, M. D. Berthelot a étudié de même les sels acides, neutres ou basiques d'un grand nombre d'acides minéraux ou organiques. La conductibilité d'un mélange ne peut se calculer par une règle de simple proportionnalité que s'il s'agit de corps bons conducteurs (sels neutres, acides minéraux ou bases fortes) en solution étendue. Pour les acides ou bases organiques, même très dilués, il faut tenir compte de la variation de conductibilité avec la dilution. On trouve ainsi que l'addition d'un sel neutre à un acide peut accroître ou diminuer sa conductibilité, selon la concentration; et qu'il existe en général une concentration pour laquelle la conductibilité ne varie pas: ainsi dans la neutralisation de l'acide benzoïque à 0.01 équivalent par titre par la potasse au même titre, on peut ajouter jusqu'à 50 pour 100 de sel neutre à l'acide sans accroître sensiblement la conductibilité du mélange, bien que la conductibilité du benzoate dépasse de 70 pour 100 celle de l'acide. Le point d'inversion se rencontre dans des solutions d'autant plus concentrées que l'acide est meilleur conducteur. Dans le cas des acides monobasiques il n'y a pas action chimique et les conductibilités observées se confondent avec les nombres calculés. Dans le cas de l'acide sulfurique, examiné par

M. Hollard, le phénomène se complique de la formation partielle de bisulfate acide, et même, si l'on opère avec des liqueurs très concentrées comme l'a fait M. Boisard, de l'existence des hydrates définis d'acide sulfurique.

En règle générale, le sel neutre d'un acide polybasique est stable, les sels acides instables, en dissolution; mais il existe des exceptions : c'est ainsi que le sel neutre et le sel acide de l'acide aspartique sont tous deux stables; par contre, le sel neutre de l'acide phosphorique est instable et les sels acides stables.

L'influence réciproque de deux fonctions chimiques suivant leur position dans une même molécule est mise en évidence par l'étude des sels acides des acides maléiques et fumarique, par exemple, ou bien des acides itaconique, mésaconique et citraconique, ainsi que par l'étude des sels basiques de l'acide salicylique et de ses isomères.

M. Ch. MOUREU entretient la Société de ses recherches sur les gaz rares des sources thermales. Après avoir rappelé que divers auteurs (Lord Rayleigh et sir W. Ramsay, Bouchard et Proost, Moureu, Bouchard et Desgrez, Dewar, Moissan, Armand Gautier, etc...) ont déjà étudié à ce point de vue quelques mélanges gazeux naturels, M. Moureu montre comment cette question, principalement en ce qui touche l'hélium, se rattache au phénomène de la radio-activité; il décrit sommairement la technique de ses expériences, et expose ensuite les résultats généraux auxquels il est arrivé.

L'auteur a étudié 43 sources, appartenant à des régions diverses de la France et de l'étranger. Dans une première série d'expériences, il a dosé *en bloc* les gaz rares (argon, hélium, néon, crypton, xénon). Les teneurs observées sont très variables, mais elles suivent assez régulièrement les proportions d'azote. En général, la proportion globale des gaz rares est comprise entre 1 et 1.5 0/0 de celle de l'azote.

Certaines sources dépassent notablement cette moyenne; dans deux sources de Bourbon-Lancy, on a trouvé 2.8 et 2.9 0/0, et, à Maizières, la proportion globale des gaz rares atteint le chiffre exceptionnellement élevé de 6.35 0/0.

En ce qui concerne la nature même des gaz rares existant dans les sources thermales, M. Moureu, par le seul examen spectroscopique direct du mélange global, a reconnu la présence de l'argon dans 43 sources étudiées, et celle de l'hélium dans 39 sources. Il ne doute pas, d'ailleurs, de la présence de l'hélium dans toutes les

sources, et il considère que les 4 sources où il n'a pas encore mis en évidence l'hélium en renferment une proportion trop faible pour la sensibilité de la méthode de recherche suivie.

On peut donc admettre comme établie la présence générale de l'hélium dans les sources thermales. On sait, d'autre part, que le radium (Ramsay et Soddy) et l'actinium (Debierne) engendrent spontanément de l'hélium, et que ces deux corps et leurs émanations sont plus ou moins répandus partout dans la substance de la terre. L'hélium, issu du radium ou de l'actinium, doit donc se rencontrer dans la généralité des gaz souterrains, ce qui est en accord complet avec les expériences de l'auteur.

Réunion générale de la Pentecôte.

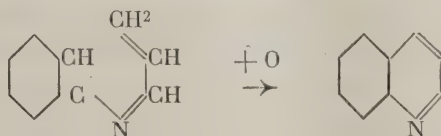
La réunion de la Pentecôte a été brillante; le Conseil avait décidé de ne pas faire d'Exposition, car la Société chimique avait pris part à l'Exposition internationale de Milan.

SÉANCE DU VENDREDI 1^{er} JUIN 1906.

Présidence de M. A. GAUTIER, président.

M. le Président souhaite la bienvenue aux membres non résidents.

MM. E.-E. BLAISE et M. MAIRE exposent les résultats de leurs recherches sur le mécanisme de la formation des bases quinoléiques. La réaction de Skraup est formulée de la manière suivante :



Or, les auteurs ont montré que les amines grasses se fixent avec une extrême facilité sur la double liaison des alcoylvinylcétones. Ils ont constaté qu'il en est de même avec les amines phénoliques. L'acroléine doit se comporter d'une manière analogue et, dès lors,

rine, donnent facilement aussi un déficit de carbone dans l'analyse organique, c'est parce qu'elles fournissent aisément du graphite. La combustion de celui-ci devient alors si lente que les gaz, air ou oxygène, qui passent dans l'appareil, sont trop pauvres en anhydride carbonique ; il n'y a plus d'absorption appréciable.

Le meilleur moyen de parer à cet inconvénient est de diluer la matière organique, réduite en poudre fine, dans un énorme excès d'oxyde de cuivre en poudre, jusqu'à 15 et même 20 centimètres de longueur. Les résultats sont alors très bons.

M. GUNTZ a étudié l'action du magnésium sur la baryte ; il admet qu'il se forme un produit intermédiaire, le sous-oxyde Ba^2O , dont les réactions vis-à-vis de l'hydrogène sont celles du baryum. Il se forme de l'hydruure de baryum, comme l'avait remarqué Winkler, mais la formule de ce composé est BaH^2 et non pas BaH .

M. POTTEVIN a envoyé un mémoire relatif aux phénomènes de synthèse que l'on peut réaliser en faisant réagir les acides sur les alcools en présence de poudre de pancréas. On obtient ainsi, avec d'excellents rendements et une grande facilité, des éthers très variés. En dehors de l'intérêt que cette réaction présente au point de vue biologique, elle pourra sans doute trouver des applications en chimie pure.

MM. HUGOUNENQ et A. MOREL font une communication sur les produits d'hydrolyse de l'*ovalbumine* par la baryte à 100° et la nature des glucoprotéines et dileucéines de Schutzenberger.

Schutzenberger, dans son admirable travail sur les produits de dédoublement des albumines avait décrit parmi ces produits des acides mono-amidés, des glucoprotéines, des leucéines, un corps vitreux amorphe ; il était intéressant de préciser la constitution de ces trois derniers groupes de corps.

1^g, 782 d'albumine de blanc d'œuf, purifiée par coagulation et séchée à 110° , a été attaquée par 8 kilog. de baryte et 6 kilog. d'eau à l'ébullition pendant 72 heures. La solution alcaline filtrée bouillante a été privée de baryte exactement par SO^4H^2 puis concentrée. Le résidu sec pesait 1260 gr. ; il a été, suivant la technique de Schutzenberger (1) à l'aide des cristallisations au sein des dissolvants neutres, eau, alcool, fractionné en A, leucéines, 350 gr. ; B, leucéines, 110 gr. ; C, glucoprotéines, α , 173 gr. ; D, corps vitreux amorphe, 380 gr.

(1) SCHUTZENBERGER. *Ann. chim. phys.*, 5^e série, t. 16, p. 334 à 382.

Chacun de ces groupes a été fractionné par l'acide phosphotungstique en 3 sous-groupes : α , précipité floconneux; β , précipité grumeleux; γ , solution.

α Les précipités floconneux débarrassés d'acide phosphotungstique par la baryte et de baryte par SO_4H_2 sont des colles que l'on peut comparer aux *polypeptides* naturels découverts par Abderhalden dans les produits de la digestion intestinale. Comme elles, elles ne précipitent pas par le sulfate de zinc, elles ne donnent pas le biuret; ce ne sont plus des albuminoïdes, ce sont cependant encore des corps complexes qu'une hydrolyse plus profonde résout en acides amidés (proline, alanine, etc.).

β Les précipités grumeleux traités par la méthode de Kossel ont donné des acides diamidés, de la lysine 1^{re}, 4 0/0 d'albumine de l'ornithine 0^{re}, 8 0/0 d'albumine, pas d'histidine nettement isolable.

γ Les solutions correspondant à A, B, C, D ont été examinées à part les unes des autres. La méthode de fractionnement des éthers des acides monoamidés imaginée par Emil Fischer a permis de séparer dans chaque groupe des acides monoamidés. On a pu caractériser dans les leucines : tyrosine, 5 0/0; leucine, 41 0/0; alanine, 10 0/0; phénylalanine, 2,8 0/0; acide aspartique, 1,0 0/0; acide glutamique, 0,8 0/0.

Dans les leucéines : alanine, 21 0/0; leucine, 31 0/0; proline, 5,8 0/0; phénylalanine, 19 0/0; acide aspartique, 3,9 0/0; acide glutamique, 1,9 0/0.

Dans les glucoprotéines α : alanine, 13 0/0; leucine, 12 0/0; proline 0,2 0/0; phénylalanine, 7 0/0; acide aspartique, 5 0/0; acide glutamique, 12 0/0.

Dans le corps vitreux amorphe, qui est presque exclusivement composé de polypeptides et d'acides diamidés, on ne trouve que des traces de leucine et de phénylalanine.

En résumé, l'hydrolyse par la baryte à 100° de l'ovalbumine a donné : tyrosine, 1,1 0/0; alanine, 4,5 0/0; leucine, 9,7 0/0; proline, 0,54 0/0; phénylalanine, 2,8 0/0; acide aspartique, 0,91 0/0; acide glutamique, 1,4 0/0; lysine, 1,4 0/0; ornithine, 0,8 0/0; polypeptides, 17 0/0.

Conclusions. A. L'hydrolyse par la baryte à 100° donne les mêmes produits que l'hydrolyse acide; elle est moins avantageuse que celle-ci car elle détruit une partie des acides diamidés (histidine, arginine) qui ne résistent pas aux alcalis à cette température.

B. L'hydrolyse barytique est incomplète, car elle respecte dans l'albumine des complexes plus résistants que les autres, sortes de

polypeptides, qui, pour être décomposés en termes tout à fait définis, demandent une hydrolyse plus énergique.

C. Les termes de dileucéines, de glucoprotéines de Schutzenberger ne correspondent à aucun produit nettement défini; ils désignent des mélanges de corps que l'analyse résout en acides amidés et en polypeptides à leur tour décomposables en acides amidés.

Si Schutzenberger avait affirmé l'existence de produits d'hydrolyse en $C^nH^{2n-1}NO^2$ et $C^nH^{2n}NO^4$, c'est qu'à son époque on ignorait les méthodes de séparation que nous avons aujourd'hui à notre disposition; cette erreur ne doit pas empêcher d'accorder à son œuvre l'hommage qui lui est dû. Schutzenberger a été un initiateur et les chercheurs ne font que continuer dans la voie qu'il a ouverte par son travail justement célèbre sur la constitution des albuminoïdes.

(La partie expérimentale détaillée de ce travail paraîtra prochainement dans le Bulletin de la société chimique).

M. TABOURY expose les résultats qu'il a obtenus en faisant réagir le sélénium sur les organomagnésiens de M. Grignard. De la même façon que pour le soufre, il se forme un complexe qui donne, lorsqu'on le traite :

1° Par les acides étendus : les sélénophénols avec leurs disélénures;

2° Par les chlorures ou anhydrides d'acides : les éthers sels des acides $RCOSeH$;

3° Par les iodures alcooliques : des sélénures mixtes.

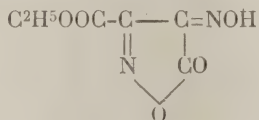
Dans le traitement par les acides étendus, outre le sélénophénol, on recueille son produit d'oxydation, le disélénure, et, dans certains cas, une quantité assez notable de sélénure. En même temps, il y a dégagement de SeH^2 .

Les recherches ont porté sur les composés de la série aromatique. — C^6H^5Br , $C^{10}H^7Br$, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 (1) \\ \text{Br} (4) \end{smallmatrix}$, $C^6H^5Br^2 (1) (4)$, $C^6H^4ClBr (1) (4)$, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OCH^3 (1) \\ \text{Br} (4) \end{smallmatrix}$, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} O-C^2H^5 (1) \\ \text{Br} (4) \end{smallmatrix}$.

M. WAHL, après avoir montré, en collaboration avec M. BOUVEAULT (*Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 551; 1905), la non existence de stéréoisomères chez le dioximidobutyrate d'éthyle, s'est proposé d'examiner l'acide dioximidosuccinique qui, d'après M. SÖDERBAUM, existe sous deux modifications (*D. ch. G.*, t. 24, p. 1215; 1891). En présence des difficultés rencontrées dans la préparation

de cet acide et sur lesquelles il reviendra, M. Wahl s'est adressé à son éther diéthylique. Il l'obtient en partant de l'éther dioxosuccinique préparé par éthérisation du dioxytartrate de sodium commercial, d'après la méthode de MM. Anschütz et Paolato. On peut également le préparer en faisant réagir l'acide nitreux sur l'éther oxalacétique dissous dans l'anhydride acétique, mais cette méthode n'est pas avantageuse. Le dioxosuccinate d'éthyle forme un *hydrate* $C^8H^{10}O^6 + H^2O$ qui cristallise à la longue en petites aiguilles fondant vers 130-135° (projetées sur Hg).

En faisant réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur le dioxosuccinate d'éthyle à froid et en solution aqueuse, il se précipite du dioximido-succinate d'éthyle cristallisé insoluble, et, dans la solution, on trouve l'*oximido-isoxazolone-carbonate d'éthyle*



fondant à 166-167° en se décomposant et un liquide bouillant à 132-135° sous 30 mm., caractérisé par son analyse et sa diamide comme étant du tartronate d'éthyle : ce corps préexistait vraisemblablement dans le dioxosuccinate d'éthyle.

Le *dioximido-succinate d'éthyle* cristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, tantôt en prismes transparents, tantôt en gros cristaux devenant opaques à l'air ; tous deux présentent la même composition et le même point de fusion, 195-196° ; ils sont insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. M. Beckh a obtenu un éther dioximidossuccinique, fondant à 162°, en éthérifiant le sel d'argent de l'acide de Söderbaum (*D. ch. G.*, t. 30, p. 152 ; 1897). L'éther fondant à 195-196°, traité par HCl sec au sein d'éther anhydre, se transforme en un composé fondant vers 140°, soluble dans l'eau et présentant sensiblement la composition du corps primitif. Il donne un *sel d'argent* qui, recristallisé dans l'eau, présente la composition $C^8H^{12}N^3O^9Ag$, c'est-à-dire $C^8H^{12}N^2O^6 + NO^3Ag$.

En effet, décomposé par NaCl, il fournit du chlorure d'argent, du nitrate de sodium et un composé $C^8H^{12}N^2O^6$ soluble dans l'eau, fondant à 143°, qui est par conséquent un isomère du dioximido-succinate d'éthyle primitif. Il reste à établir quelle est la nature de cette isomérisation.

M. Wahl, désirant préparer le composé $C^6H^5-CO-CO-COOC^2H^5$, a fait réagir l'anhydride nitreux sur l'éther benzoylacétique, dis-

sous dans l'anhydride acétique dans les conditions décrites par MM. Bouveault et Wahl au sujet de la préparation du dicétobutyrate d'éthyle. On obtient ainsi, avec un rendement de 50 0/0, le *benzoylglyoxylate d'éthyle*, qui est un liquide jaune orangé bouillant à 150-153° sous 13 mm., sans odeur spéciale, insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques; ses dissolutions se décolorent et s'échauffent par addition d'eau. Cet éther a été caractérisé par sa *monophénylhydrazone*, $C^{17}H^{16}N^2O^3 + H^2O$, instable; sa *monoxime*, qui s'obtient par le chlorhydrate d'hydroxylamine à froid en solution hydroalcoolique; cette monoxime est identique avec l'isonitrosobenzoylacétate d'éthyle; sa *dianilide* fond à 125-127°; sa *disemicorbazone* fond vers 200° en se décomposant.

Le samedi 2 juin, à 4 heures, M. Pictet a fait, devant un nombreux auditoire, à l'amphithéâtre Nord de l'École de pharmacie de Paris, une conférence *sur les alcaloïdes des tabacs*.

À la suite de cette conférence, M. A. Gautier, président de la Société chimique, a procédé à l'attribution des prix.

PRIX DÉCERNÉS PAR LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Prix de chimie organique, accordé par M. Herrau (500 francs) pour un travail de chimie organique. Il est attribué, en 1906, à M. KLING.

Rapport fait par M. HANRIOT, au nom de la commission des prix.

M. Kling, chef des travaux à l'École de physique et de chimie, a publié, dans notre *Bulletin*, depuis 1898, un grand nombre de notes où il a cherché à établir la constitution de corps tautomères et les conditions dans lesquelles ils se forment.

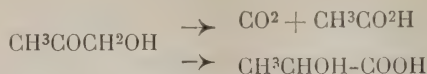
Il s'est attaché à l'étude des alcools cétoniques $R-CO-CH^2OH$ et de leurs éthers, susceptibles de se transformer en leur isomère

oxydique $R-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-CH^2$. Ces corps sont mal connus et ne pouvaient

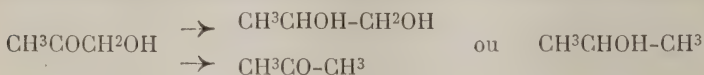
être obtenus qu'en petite quantité. M. Kling a réussi à préparer aisément l'un d'entre eux, l'acétol $CH^3-CO-CH^2OH$, en traitant la monochloracétone par le formiate de soude, puis saponifiant l'éther formique ainsi obtenu par l'alcool absolu.

L'oxydation de l'acétol fournit des réactions singulières. Sui-

vant la nature de l'oxydant, on obtient, soit des acides carbonique et acétique, soit de l'acide lactique



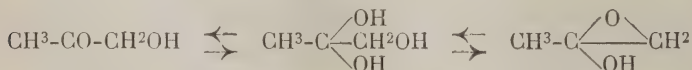
De même, par réduction, l'acétol fournit à la fois du propylglycol et de l'acétone ou son produit de réduction, l'alcool isopropylique.



M. Kling a expliqué ces réactions en admettant que l'acétol peut exister tantôt sous sa forme normale, tantôt sous sa forme oxydique. Cette dernière, par son oxhydryle situé au voisinage de l'oxygène, prend un caractère acide, et M. Kling a pu obtenir ses dérivés métalliques et des éthers-sels. Grâce à ce caractère acide, la forme oxydique sera la plus stable en milieu alcalin; c'est ainsi que s'expliquent les réactions oxydantes et hydrogénantes en milieu alcalin, inexplicables avec la formule cétonique.

En solution aqueuse, les deux formes paraissent exister et être en état d'équilibre, comme cela ressort de l'étude des réactions de ces solutions. On rompt celui-ci en introduisant dans la solution un réactif capable de s'unir avec l'une des formes, soit un alcali, d'une part, soit de la phénylhydrazine, de l'hydroxylamine, de la semicarbazide, etc., d'autre part.

Comment s'effectue le passage de l'une des formes à l'autre. M. Kling a montré, par l'établissement des courbes de viscosité des solutions aqueuses d'acétol de titres croissants, que l'acétol est susceptible de former divers hydrates :



On voit que le monohydrate peut donner les deux formes tautomériques suivant la façon dont se produit la déshydratation.

Les résultats obtenus sur l'acétol ont été confirmés par l'étude d'autres alcools cétoniques, notamment le propionylcarbinol $\text{C}^3\text{H}^7\text{COCH}^2\text{OH}$, le méthylacétol $\text{CH}^3\text{CHOHCOCH}^3$, le benzoylcarbinol $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCH}^2\text{OH}$.

En collaboration avec M. Viard, M. Kling a proposé une méthode de diagnose de la fonction alcool primaire secondaire ou tertiaire basée sur la différence de résistance que présentent les différents alcools à la dissociation à haute température. Si l'on prend la den-

sité de vapeur d'un alcool primaire dans le naphthalène ou l'anthracène, on trouve le chiffre normal, tandis qu'avec un alcool secondaire, la densité normale dans le naphthalène n'atteint, au contraire, que moitié de sa valeur normale dans l'anthracène; quant aux alcools tertiaires, ils donnent une densité de vapeur également moitié de leur valeur normale à la fois dans le naphthalène et dans l'anthracène. Il suffit donc, pour décider de la classe à laquelle appartient un alcool, de prendre deux densités de vapeur de cet alcool, l'une dans le naphthalène, l'autre dans l'anthracène, et de constater si les valeurs obtenues sont normales ou anormales. Cette méthode rapide permet d'effectuer la diagnose en n'opérant que sur quelques centigrammes de matière.

Aussi, votre commission vous propose-t-elle, à l'unanimité, d'attribuer le prix de chimie organique, pour 1906, à M. Kling.

Prix Leblanc, prix biennal (500 francs), fondé avec la rente du reliquat provenant des souscriptions pour l'érection d'un monument à Leblanc. Ce prix est accordé, en 1906, à M. URBAIN.

Rapport fait par M. HANRIOT, au nom de la commission des prix.

M. Urbain est actuellement préparateur à l'École de physique et de chimie.

Les recherches de M. Urbain ont presque toutes été consacrées à l'étude de ces terres rares, considérées jusqu'à ces dernières années comme de simples curiosités de laboratoire, mais dont les applications à l'industrie se multiplient depuis que leur étude est mieux connue. M. Urbain s'est attaché à séparer à l'état de pureté les terres des différents groupes et à préciser les lois dans lesquelles ces séparations sont possibles, montrant que la méthode des cristallisations fractionnées de mélanges isomorphes pouvait conduire à des mélanges inséparables, pris pour des éléments nouveaux, tels que le philippium entre autres.

Avec M. Lacombe, M. Urbain a montré la grande analogie qui existe entre le bismuth et les terres yttriques, qui ont un grand nombre de sels isomorphes. Ce composé viendrait se placer entre le samarium et l'euporium, et, de fait, en mélangeant du nitrate double de bismuth et de magnésium aux nitrates doubles des terres yttriques, M. Urbain a pu réaliser une séparation complète du samarium et de l'euporium qui s'accumulent dans les premières et les dernières portions de la cristallisation. Enfin, la séparation du bismuth introduit se fait aisément au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Les autres terres rares ont été ensuite séparées par l'emploi de méthodes nouvelles : cristallisation des nitrates doubles nickeli-ques pour séparer le gadolinium du terbium, des éthylsulfates pour séparer le terbium du dysprosium, des nitrates à $5H_2O$ pour sépa-rer le dysprosium du nouvel holmium, etc. De là l'auteur a tiré une méthode générale pour séparer l'ensemble des éléments du groupe.

Pour suivre ces fractionnements, M. Urbain a utilisé les divers modes d'observation qui avaient été proposés : coloration des oxydes, spectres d'étincelle, de phosphorescence, d'absorption, détermination des poids atomiques. Il a pu ainsi identifier un cer-tain nombre d'éléments auxquels on attribuait des caractères dis-tincts : le gadolinium avec le victorium, le terbium avec les élé-ments $Z\delta$, $Z\beta$, $G\beta$, le dysprosium avec $Z\alpha$, $Z\gamma$, X_2 , $G\delta$. Il a obtenu le samarium, le gadolinium, le terbium et le dysprosium dans un degré de pureté plus grand que l'on ne les avait eus jusqu'alors ; il a montré la constance de leur poids atomique dont il a déterminé la valeur exacte, et a déterminé, pour la première fois, ceux de l'euporium et du dysprosium.

M. Urbain a repris récemment l'étude de la phosphorescence cathodique et a donné les principales lois de ce phénomène encore mal connu.

La commission vous propose, à l'unanimité, de lui décerner le prix Leblanc pour 1906.

Prix du syndicat de la parfumerie française.

Rapport fait par M. HAMONET, au nom de la commission des prix.

La chambre syndicale de la parfumerie française, sur la propo-sition de son président M. Piver, a mis à la disposition de la So-ciété chimique une médaille d'or de 250 francs pour récompenser le meilleur travail sur les questions suivantes, ou toute autre inté-ressant l'industrie de la parfumerie :

1° Augmentation du rendement des plantes en essence par la sélection, le mode de culture, le choix des engrais ;

2° Amélioration au cours de la distillation de la qualité des essences, soit en arrêtant la décomposition des éthers, des acé-tals, etc., soit, au contraire, en favorisant leur formation ;

3° Recherche d'un dissolvant pouvant remplacer l'alcool dans les parfumeries.

M. Charabot, en collaboration avec MM. Hébert et G. Laloue, a présenté à la Société chimique plusieurs notes qui répondent très bien à la première de ces questions, puisqu'elles font ressortir,

d'une part, la variation de la richesse en huiles essentielles des parties vertes, feuilles et tiges, et des inflorescences pendant les diverses phases de la végétation, et, d'autre part, la consommation des matières odorantes, qui accompagne l'accomplissement des fonctions de la fleur.

Comme MM. Charabot et Hébert ont déjà reçu chacun un prix de 500 francs (fondation Pillet), pour des recherches de même genre, la commission a jugé bon d'attribuer à M. G. Laloue le prix de 250 francs du syndicat de la parfumerie française.

Prix Pillet ou du syndicat des huiles essentielles.

Rapport présenté par M. HAMONET, au nom de la commission des prix.

M. Pillet qui, depuis plusieurs années, a la générosité d'offrir à la Société chimique un prix de 500 francs pour récompenser un travail relatif aux huiles essentielles, l'a réservé cette année à une étude qui aurait pour objet unique la recherche des constituants principaux des essences, au point de vue de leur dosage et de leur préparation dans le laboratoire et dans l'industrie.

M. G. Litterer a présenté à la Société chimique deux notes, qui répondent bien à cette question. Elles ont pour objet la composition de l'essence fournie par les feuilles et les tiges de l'oranger à fruits doux et celle de l'essence des feuilles et des tiges du citronnier. M. G. Litterer a trouvé que ces essences ont entre elles une très grande analogie, mais pourtant que la première contient plus de camphène et moins de citral et d'éther que la seconde.

Bien que ce travail n'ait pas encore reçu tout le développement qui conviendrait pour que la totalité du prix Pillet fût attribuée à son auteur, cependant la Commission a décidé d'accorder à M. G. Litterer une somme de 100 francs pour l'encourager à continuer ses recherches.

Prix de la chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris (médaille d'or de 500 francs) relatif à un travail concernant l'analyse des vins, et permettant de préciser plus qu'on ne peut le faire aujourd'hui les fraudes par mouillage, sucrage ou alcoolisme. Ce prix est attribué à M. HALPHEN.

Rapport de M. Armand GAUTIER, fait au nom de la commission des prix.

Le mémoire de M. Halphen établit plus particulièrement, avec de nombreuses preuves à l'appui, l'existence, pour les vins rouges naturels, d'un rapport suffisamment constant entre l'acidité de la

liqueur et son titre alcoométrique, d'où un moyen de reconnaître le mouillage dans les cas limités où la règle *alcool acide* reste insuffisante, et dans ceux où, comme pour les vins d'Aramon l'auteur de cette règle a fait observer qu'elle ne doit pas s'appliquer. La même remarque permet à M. Halphen de reconnaître le mouillage après vinage.

M. Halphen part de cette observation basée sur l'analyse de plus de 5,000 vins rouges que dans les vins naturels le poids d'acide persistant (1) par degré alcoométrique varie peu, autour d'une moyenne générale, quel que soit le vin et le cépage, mais que ce rapport *alcool acide* diminue à mesure que la richesse alcoolique des vins augmente, de telle sorte qu'une valeur à peu près fixe de ce rapport caractérise assez bien la richesse alcoolique des vins naturels.

L'addition d'eau à un vin ne modifiant pas le rapport *alcool acide*, il s'ensuit qu'un vin riche en alcool, et par conséquent à faible rapport *alcool acide*, gardera après addition d'eau ce même faible rapport caractérisant sa richesse alcoolique normale primitive, alors que la quantité d'eau ajoutée aura abaissé son titre alcoolique; d'où, comme conséquence, la preuve qu'il a été mouillé.

Les calculs effectués par l'auteur sur un grand nombre de vins d'origine très différente ont montré, qu'en réalité, il n'était pas possible d'attribuer une valeur véritablement fixe au rapport *alcool acide* qui caractériserait chaque degré alcoolique, mais qu'on pouvait en tenant compte des minimums constatés, construire pour chaque sorte de vins des courbes *des valeurs minimum*, courbes qui sont suffisamment voisines pour qu'on ait le droit de les appliquer à la plupart des vins de commerce et à la condition d'accepter une certaine tolérance.

Grâce à ces courbes donnant pour chaque degré d'acidité le degré alcoolique normal d'un vin, le mouillage et le vinage après mouillage peuvent être décelés même dans les cas limités ou spéciaux où la règle *alcool acide* reste inutilisable, comme dans le cas des petits vins à somme *alcool acide* variant peu autour de 12,5, celle des vins d'Aramon, et de ceux qui, très riches en alcool et en extrait, donnent même après mouillage, une somme *alcool acide* normale. La règle de M. Halphen est encore applicable quand le mouillage a été effectué après vinage. Il pourrait laisser quelques doutes dans le cas des vins de raisins à maturité imparfaite et dans ceux où l'acidité a été remontée artificiellement.

(1) Acide fixe exprimé en poids de SO^4H^2 , additionnée de 0^{re},7 pour l'acidité volatile usuelle des vins ordinaires.

Dans une seconde partie de son très intéressant mémoire, M. Halphen fait connaître les moyens qu'il a proposés, en collaboration avec l'auteur de ce Rapport, pour distinguer les mistelles des vins de liqueur. On sait que ce moyen est fondé principalement sur la disparition de toute trace de sels ammoniacaux dans les moûts qui ont fermenté même incomplètement.

L'ensemble de ces importantes recherches sur les vins, nous paraît devoir faire placer au premier rang le travail de M. Halphen.

Le banquet annuel de la Société a eu lieu chez Marguery, le samedi soir 2 juin.

Y ont pris part : MM. A. Gautier, Béhal, Boudouard, Verneuil, Rosensthiel, Guntz, Marguery, Morel, Maquenne, Minguin, Tassilly, Quenessen, Kling, Moureu, Lazennec, Guyot, Haller, Mailard, Freundler, Wyruboff, Wahl, Landrin, Kraus, Roux, Marquis, Bouveault, Granger, Didier, Delépine, Bertrand, Lindet, Houdart, Bucquet, Silz, Catillon, Pictet, Pillet, F. Dupont, Valeur, Auger, Berlemont, Darzens.

Au dessert, M. A. Gautier remercie M. M. Bucquet directeur de l'École centrale, MM. Catillon, Houdard, Dupont, Pillet et Silz d'avoir bien voulu accepter l'invitation de la Société et rehausser par leur présence le banquet de la Société, et il se félicite d'avoir à ses côtés M. A. Pictet, le brillant conférencier d'hier.

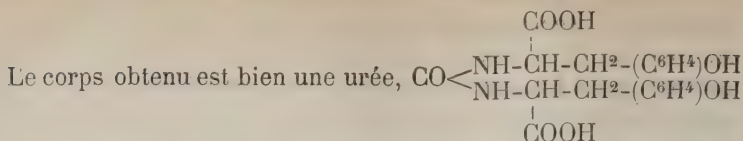
M. Pillet remercie, au nom des industriels, le Conseil de la Société de son aimable invitation.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1905.

MM. HUGOUNENQ et MOREL, continuant leurs recherches sur la soudure des acides amidés dérivés des albumines, décrivent la préparation de l'urée de la tyrosine qu'ils ont réalisée en faisant agir COCl_2 à froid sur le sel de soude de la tyrosine dissoute dans l'eau.

Par suite de l'acidification de la liqueur, il se forme un précipité de l'urée de la tyrosine, qui est un corps peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et précipité de sa solution alcoolique par l'eau.



car il a encore ses fonctions phénoliques libres, puisqu'il se colore en rouge par le réactif de Millon et qu'il présente les plus grandes analogies avec l'urée mixte $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH-C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH-CH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array}$ obtenue

par MM. Hugounenq et Morel par l'action de l'isocyanate de phényle sur la tyrosine dissoute dans l'eau sodique.

MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ ont étudié le rôle de l'alcali dans les révélateurs organiques. Dans ce but, ils ont d'abord recherché quelle est la quantité moyenne d'acide bromhydrique qui s'élimine dans le développement d'une plaque au gélatino-bromure d'argent de dimensions déterminées, et ont examiné si le développement peut avoir lieu avec la quantité théorique d'alcali juste nécessaire pour saturer cet acide bromhydrique.

Ils ont trouvé que dans le développement d'un cliché 13×18 d'intensité moyenne il s'élimine $0^{\text{sr}},034$ d'acide bromhydrique. On peut développer un cliché avec la faible quantité d'alcali caustique ou carbonaté qui correspond à $0^{\text{sr}},034$ d'HBr, mais il faut un grand excès de réducteur et le cliché est peu intense.

Ils ont constaté, en outre, que le rapport entre ce poids d'alcali et celui qui est nécessaire pour obtenir l'effet réducteur maximum varie beaucoup suivant la nature du révélateur.

L'étude de l'action des divers alcalis caustiques, carbonatés et de leurs succédanés (*potasse, soude et lithine caustiques et carbonatées, phosphate tribasique de soude, trioxyméthylène, aldéhyde, acétone*) dans les révélateurs à base d'hydroquinone, leur a montré que les quantités des divers alcalis caustiques produisant le même effet réducteur sont entre elles comme leur poids moléculaires.

Par contre, pour produire ce résultat avec les alcalis carbonatés ou leurs succédanés, il faut employer des quantités très variables de ces corps. Pourtant, on peut toujours amener le révélateur à la même énergie réductrice avec les alcalis carbonatés ou leurs succédanés qu'avec les alcalis caustiques, mais seulement si l'on en prend des poids de deux à huit fois plus grands que ne l'indiquerait l'équivalence moléculaire. Les résultats obtenus avec l'hydro-

quinone ont été confirmés avec les divers révélateurs du commerce. Avec la *paraoxyphénylglycine* et la *paraphénylène diamine*. MM. Lumière et Seyewetz ont observé des anomalies qu'ils expliquent par des hypothèses, en faveur desquelles ils citent plusieurs expériences.

En dressant le tableau de remplacement des alcalis et de leurs succédanés dans les divers révélateurs du commerce, les auteurs ont pu remarquer que non seulement les quantités de carbonates alcalins susceptibles de produire le même effet réducteur sont beaucoup plus fortes que celles que l'on peut calculer équimoléculairement d'après les poids d'alcalis caustiques, mais qu'elles ne sont pas entre elles dans le rapport de leurs poids moléculaires. Des substances réductrices très voisines, mêmes isomères (hydroquinone et pyrocatechine), exigent des proportions de carbonates alcalins très différentes (trois fois plus avec l'hydroquinone qu'avec la pyrocatechine).

MM. Lumière et Seyewetz ont comparé le pouvoir réducteur des révélateurs renfermant des poids équimoléculaires des diverses substances révélatrices additionnées d'un même poids d'alcali. Ce pouvoir réducteur, qui est très variable, peut devenir identique en employant des quantités d'alcali convenables. On peut aussi classer les diverses substances révélatrices d'après la quantité croissante d'alcali caustique qu'elles exigent pour produire le même effet développateur. Dans ce classement, c'est la combinaison de méthylparamidophénol et d'hydroquinone (inéthoquinone) qui exige la plus faible proportion d'alcali et l'oxyphénylglycine qui en demande la plus grande quantité. Ces quantités sont entre elles dans le rapport de 1 à 4,2 avec la soude caustique et de 1 à 74 avec le carbonate de soude.

MM. Lumière et Seyewetz déduisent de leurs expériences que les alcalis ou leurs succédanés ne jouent pas dans les révélateurs le rôle de simples saturateurs d'acide bromhydrique qu'on leur attribue généralement, mais que leur action est beaucoup plus complexe et présente sans doute une relation étroite avec la constitution de la substance révélatrice.

SÉANCE DU 19 JANVIER 1906.

MM. SEYEWETZ et BLOCH ont étudié un nouveau procédé de dosage de l'acide hydrosulfureux basé sur la réduction des sels haloïdes d'argent. Ils utilisent le chlorure d'argent dissous dans

un excès d'ammoniaque qui est réduit instantanément à froid par l'acide hydrosulfureux et les hydrosulfites, mais est sans action sur leurs produits de décomposition à l'air ou en solution. La teneur en acide hydrosulfureux se déduit du poids d'argent réduit.

MM. Seyewetz et Bloch ont vérifié l'exactitude de leur méthode sur l'hydrosulfite concentré B. A. S. F. Les solutions ont été préparées en se mettant à l'abri de l'air. Ils ont opéré sur des volumes croissants (5, 10 et 20 cc.) qui ont été introduits dans quatre ou cinq fois la quantité théorique de chlorure d'argent dissous dans un excès d'ammoniaque (environ 150 cc. d'ammoniaque à 25 0/0 pour 10 gr. de chlorure d'argent). Le précipité lavé à l'eau ammoniacale et pesé après calcination est constitué par de l'argent pur.

S'il y a des sulfures, ils forment du sulfure d'argent qu'on peut facilement séparer de l'argent métallique en dissolvant ce dernier dans l'acide nitrique étendu. MM. Seyewetz et Bloch n'ont pas trouvé de sulfures dans les produits de décomposition à l'air de l'hydrosulfite qu'ils ont expérimenté.

Les résultats obtenus croissent légèrement avec la concentration des solutions, mais sont sensiblement constants pour une même dilution.

En comparant leur méthode de dosage au titrage par le carmin d'indigo, ils ont trouvé qu'elle donnait des résultats notablement plus forts que ce dernier, si l'on admet qu'une molécule d'hydrosulfite de soude $S^2O^4Na^2$ réduit $2AgCl$. Ils ont attribué cette différence à la durée relativement longue de la titration par le carmin d'indigo, suffisante pour produire une décomposition notable de l'hydrosulfite. En faisant durer le dosage par le chlorure d'argent le même temps que le titrage par le carmin d'indigo, les nombres obtenus sont très voisins, mais toujours un peu plus forts avec le chlorure d'argent.

MM. Seyewetz et Bloch ont appliqué leur méthode au titrage des combinaisons d'hydrosulfite de soude et de formaldéhyde connues sous le nom d'hyraldite. Ils ont opéré sur l'hyraldite extra, de la Manufacture lyonnaise de matières colorantes.

Avec ce composé qui ne peut être titré, comme l'hydrosulfite par le carmin d'indigo, la réduction du chlorure d'argent ne se produit que lentement à froid, mais rapidement, vers 80°. On ajoute à la solution aqueuse d'hyraldite environ quatre fois la quantité théorique de chlorure d'argent ammoniacal, on porte peu à peu le mélange au voisinage de l'ébullition, où on le maintient quatre à cinq minutes. On recueille ensuite le précipité d'argent qu'on lave à l'eau ammoniacale et qu'on pèse.

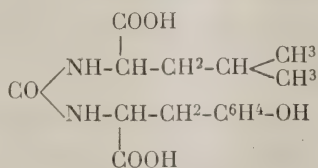
Cette méthode donne des résultats constants; mais si l'on admet qu'une molécule de combinaison $\text{SO}^2\text{HNa} + \text{CH}^2\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}$ réduit 2AgCl , on trouve une teneur en hyraldite pure inférieure à celle qu'on obtient avec le procédé de dosage par réduction vers 55° de l'oxyde de cuivre ammoniacal employé par Baumann, Thesmar et Frossard, pour établir la composition de l'hyraldite. Du reste, ce dernier procédé, appliqué au titrage de l'hydrosulfite, donne des résultats beaucoup plus forts que le titrage par le carmin d'indigo, car l'oxyde de cuivre ammoniacal est réduit par les produits de décomposition de l'hydrosulfite de soude (bisulfite et hyposulfite de soude). C'est probablement la raison pour laquelle les résultats sont plus forts par le procédé à l'oxyde de cuivre que par le procédé au chlorure d'argent, car l'hyraldite expérimentée contenait de l'hyposulfite de soude.

SÉANCE DU 19 FÉVRIER 1906.

MM. HUGOUNEQ et MOREL, en faisant réagir l'isocyanate de l'éther éthylique de la leucine $\text{CON}-\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}<\begin{smallmatrix}\text{CH}^3 \\ \text{CH}^3\end{smallmatrix}$ dont ils ont



décrit la préparation sur la tyrosine dissoute dans l'eau sodique, ont obtenu l'urée mixte attendue. Après saponification de la fonction éther, ils ont, par un acide minéral, précipité de sa solution alcaline l'urée de la tyrosine et de la leucine :



Ce corps, après cristallisation dans l'alcool faible, donne à l'analyse :

		Théorie pour $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}^6\text{N}^2$
C.....	56,42	56,80
H.....	6,52	6,50
N.....	8,37	8,28

Cette urée, soudure de la leucine et de la tyrosine, par l'intermédiaire d'un groupement $\text{CO}<$, est à comparer, quant à ses pro-

priétés biologiques, avec les peptides de Fischer, leucyltyrosine ou tyrosylleucine.

MM. Hugounenq et Morel annoncent qu'ils ont réussi à appliquer leur méthode de soudure des acides amidés au premier terme de

lasérie, le glycolle

$$\begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{NH}^2 \\ | \\ \text{COOH.} \end{array}$$

MM. LUMIERE et SEYEWETZ ont recherché si le phénomène d'insolubilisation de la gélatine, qui se produit avec les révélateurs à l'acide pyrogallique, dans le développement des plaques au gélatino-bromure, est dû aux réactions produites dans le développement, ou bien s'il se manifeste en l'absence de sel d'argent réductible par le révélateur. Ils ont, en outre, élucidé le rôle de l'acide pyrogallique dans la production du phénomène et déterminé si les conditions remplies par le révélateur pyrogallique dans l'insolubilisation ne peuvent pas être réalisées avec d'autres révélateurs.

Dans ce but, ils ont fait agir l'acide pyrogallique en présence de carbonate et de sulfite de soude, comparativement sur des feuilles de gélatine et sur un cliché formé de gélatine et d'argent réduit. Dans ces deux essais, la gélatine s'est comportée de la même façon et n'a pu être insolubilisée après une immersion d'un quart d'heure (durée normale du développement), mais seulement après trois jours de contact, et en maintenant les solutions au contact de l'air. L'insolubilisation peut donc se produire sans faire intervenir l'opération du développement, mais cette dernière accélère considérablement la production du phénomène.

En étudiant méthodiquement l'action sur la gélatine des substances entrant dans la composition du révélateur (en opérant comparativement au contact et à l'abri de l'air), MM. Lumière et Seyewetz ont trouvé que l'insolubilisation la plus rapide est obtenue au contact de l'air, avec la solution aqueuse d'acide pyrogallique additionnée de carbonate de soude et en l'absence de sulfite alcalin. A l'abri de l'air, l'insolubilisation n'a lieu dans aucun cas.

Ils ont constaté, en outre, que les principales substances révélatrices usuelles à fonction phénolique, en solution aqueuse, insolubilisent la gélatine après des temps variables, lorsqu'on les additionne d'un carbonate alcalin et qu'on les laisse exposées à l'air. En présence de sulfite alcalin (lorsque celui-ci retarde suffisamment l'oxydation à l'air), l'insolubilisation ne se produit pas.

Les auteurs ont vérifié que ce sont les produits d'oxydation de la

substance révélatrice et non cette dernière qui déterminent l'insolubilisation, car l'hydroquinone est sans action sur la gélatine, tandis que la quinone insolubilise cette dernière au bout de peu de temps, en opérant en vase fermé. Les solutions de quinone paraissent agir sur la gélatine sèche ou sur ses solutions comme la formal-déhyde.

MM. Lumière et Seyewetz expliquent pourquoi, dans le développement à l'acide pyrogallique, l'insolubilisation de la gélatine est très rapide dans les parties où se forme l'argent réduit. Ils supposent que l'acide pyrogallique s'oxyde par le brome du bromure d'argent dans les parties où il réduit ce bromure et que ce produit d'oxydation, qui subsiste en présence de sulfite, insolubilise la gélatine comme la quinone. Si les autres révélateurs n'insolubilisent pas la gélatine dans les conditions habituelles de leur utilisation, c'est vraisemblablement parce que leurs produits d'oxydation sont facilement réduits au fur et à mesure qu'ils prennent naissance par le sulfite de soude contenu dans le révélateur.

M. BARRAL donne une nouvelle réaction colorée du chloral. En chauffant 2 à 3 cc. d'aseptol (acide orthobenzénolsulfonique impur préparé en mélangeant à froid poids égaux de phénol et de SO^4H^2) avec une ou deux gouttes de solution concentrée de chloral, il se développe peu à peu une belle coloration rouge groseille, qui peut devenir rouge brun par ébullition prolongée. En ajoutant de la soude, la coloration vire d'abord au jaune, puis au rouge ponceau. La réaction étant sensible seulement avec une solution concentrée de chloral, les liqueurs étendues doivent être évaporées au préalable à un petit volume.

SÉANCE DU 16 MARS 1906.

MM. HUGOUNENQ et MOREL ont préparé l'urée, jusqu'ici inconnue, du glycocolle.

$\text{CO} \begin{cases} \text{NH} - \text{CH}^2.\text{COOH} \\ \text{NH} - \text{CH}^2.\text{COOH} \end{cases}$, premier terme de la série des urées substituées des acides amidés dérivés des albumines. Ils ont fait réagir COCl^2 , dissous dans le toluène, sur le chlorhydrate de l'éther éthylique du glycocolle, et ils ont obtenu un mélange séparable par distillation de l'isocyanate de l'éther éthylique du glycocolle $\text{CON} - \text{CH}^2.\text{COOC}^2\text{H}^5$ et de l'urée symétrique

$\text{CO} \begin{cases} \text{NH} - \text{CH}^2 \cdot \text{COOC}^2\text{H}^5 \\ \text{NH} - \text{CH}^2 \cdot \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{cases}$ qui, après saponification, a donné l'urée du glyocolle.

MM. CL. GAUTIER et MOREL signalent une nouvelle réaction colorée du lait. Ils ont remarqué que, si l'on abandonne à la température du laboratoire du lait de femme, de vache, de chèvre, d'ânesse, etc., additionné de 1/5 de son volume de lessive de soude ou de potasse à 40 0/0, il se sépare un lacto-plasma coloré en rose au bout de douze heures et en rouge groseille au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures. Ils ont vu que cette réaction intéresse à la fois le lactose et la caséine ou leurs dérivés. Ils ont, en effet, reproduit cette réaction avec une solution de lactose à 6 0/0 et une solution alcaline de caséine ; de plus, ils ont observé que le maltose peut remplacer le lactose et que toutes les albumines peuvent donner la réaction aussi bien que la caséine.

M. BELLIER communique un procédé d'analyse du beurre applicable à la recherche du beurre de coco, mais non de la margarine, procédé basé sur ce principe que les sels magnésiens d'acides gras saturés et insolubles présentent des solubilités différentes dans les liquides alcooliques et paraissent d'autant plus solubles que le poids moléculaire est plus bas, tandis que les sels magnésiens d'acides gras saturés et volatils, de même que les acides gras non saturés, sont solubles dans l'alcool.

Pour faire l'analyse, on pèse 1 gr. de beurre, saponifie avec 5 cc. de potasse alcoolique normale. On évapore à sec, reprend par 100 cc. d'alcool à 80° et ajoute 2 cc. de chlorure de magnésium préparé avec :

Acide chlorhydrique à 22° B, D = 1,18.....	20 cc.
Eau distillée	80 »
Carbonate de magnésie pur pour saturer à l'ébullition.	

On agite et laisse reposer une heure dans un endroit froid ou dans de l'eau à 18-19°.

On recueille le précipité sur filtre taré, lave avec 10 cc. d'alcool à 80 0/0 en remplissant et laissant vider chaque fois le filtre (7 c. de diamètre), on dépose le filtre sur du papier buvard pour absorber le liquide, puis on sèche à poids constant. Avec le beurre et la margarine, on obtient 44 à 48 0/0 de précipité magnésien, avec la graisse de coco, 10 à 12. Les mélanges donnent un poids proportionnel.

En ajoutant du chlorure de baryum (2 cc. du même acide dilué saturé de carbonate de baryum), on obtient un précipité beaucoup

plus abondant avec la graisse de coco qu'avec le beurre et la margarine, mais les mélanges ne donnent pas des poids proportionnels.

On peut continuer l'analyse en évaporant le filtrat, séparé du sel de baryum insoluble, à un petit volume, décantant, lavant et pesant le sel de baryum insoluble dans l'eau. L'indice d'iode est surtout concentré dans ces deux sels de baryum. En cas de présence de graisse de coco, il est fortement abaissé.

On peut également faire les acides volatils sur les sels de baryum solubles dans l'eau, séparés par décantation et lavage.

M. BELLIER fait une communication sur un procédé pour la recherche et le dosage de la graisse de coco dans le beurre, applicable également à la recherche de la margarine. Ce procédé est basé sur les principes suivants : 1° l'indice de saponification de la margarine, du saindoux est dû uniquement à la saturation d'acides gras et fixes ; l'indice du beurre et de la graisse de coco est dû, partie à la saturation d'acides insolubles et fixes, partie à des acides volatils solubles ou insolubles ; 2° il est possible, en faisant réagir sur une solution de savon neutre de beurre ou de graisse de coco des sels métalliques appropriés, de précipiter à l'état insoluble, soit les acides insolubles et fixes, soit tous les acides insolubles, qu'ils soient fixes ou volatils, sans toucher aux acides volatils solubles ; 3° les acides volatils du beurreaturent en moyenne 31,65 de potasse KOH ; ceux de la graisse de coco, 11,76 ; ceux des autres graisses, une quantité négligeable. Si l'on retranche ces quantités de potasse de l'indice de Kœttstorfer total, on a : beurre, $228 - 31,36 = 196,64$; saindoux, $196 - 0 = 196$; graisse de coco, $258 - 11,76 = 246,24$. Les acides gras insolubles des saindoux et du beurre de vache exigent donc la même quantité de sel métallique pour leur précipitation. La graisse de coco en exige une quantité beaucoup plus grande ; 4° si l'on ajoute à une solution neutre de savon de beurre ou de saindoux la quantité théorique de sel métallique pour précipiter exactement la totalité des acides gras, le filtrat ne devra plus précipiter par le même sel et il n'existera aucun excès de ce sel ; si, au contraire, on ajoute à du savon neutre de coco la quantité de sel métallique pour saturer les acides insolubles du même poids de beurre, il restera un excès de savon alcalin et le filtrat précipitera encore par le même sel métallique ; c'est ce que vérifie l'expérience.

Méthode. — On prépare une solution contenant au litre 6,92 d'oxyde de cuivre = 21,85 de sulfate à 5 molécules d'eau et 50 gr.

de sulfate de soude pur. Saponifier 1 gr. de beurre filtré et desséché avec 5 cc. de KOH alcoolique normale. Sans laisser évaporer l'alcool, saturer l'excès par $\text{SO}^*\text{H}^2 \frac{\text{N}}{2}$ en présence de phénolphthaleïne, ramener au rose par KOH, faire couler dans l'Erlenmeyer lentement, en imprimant au vase un mouvement circulaire, exactement 20 cc. de la liqueur de cuivre avec une pipette dont l'exactitude a été vérifiée. Placer le vase dans l'eau chauffée à 80° pour contracter le précipité, laisser refroidir complètement et filtrer sur filtre taré. Ajouter au filtrat quelques gouttes de la liqueur de cuivre. Le filtrat reste limpide ou donne seulement un louche : beurre, margarine ou mélange; précipité plus ou moins abondant : présence du coco. On fait passer sur le filtre tout le précipité, éventuellement celui qui s'est formé dans le filtratum; on lave à fond et sèche à poids constant. Le beurre donne un poids voisin de 0,99; le saindoux, la margarine et la graisse de coco, un poids de 1,05 à 1,06. On incinère dans un creuset de porcelaine assez longtemps pour brûler tout le charbon et transformer le cuivre en oxyde. Le beurre et la margarine donnent 0,139 à 0,142, suivant que le lavage est plus ou moins parfait; la graisse de coco, 0,177 à 0,179. Vérifier que le lavage était suffisant en dissolvant dans HCl et H²O et ajoutant du chlorure de baryum qui ne doit pas précipiter, ou seulement après longtemps.

Il est possible, par le calcul, de déterminer les proportions de beurre, graisse de coco et margarine présentes. On retrouve aisément, par l'essai qualitatif fait en passant, 5 0/0 de graisse de coco.

Société chimique de Paris. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 16 MARS 1906.

Présidence de M. DE FORCRAND.

Le procès-verbal de la séance du 15 décembre est lu et adopté.

Les communications suivantes sont faites par leurs auteurs.

MM. FONZES-DIACON et GARÇAIN ont isolé de la mousse de Corse

pure (*helminthocorton alsidinus*, Kützing), un corps gras de consistance molle, jaunâtre, brunissant à l'air, qu'ils ont reconnu être constitué par un mélange de glycérides.

La saponification par la potasse dans l'alcool et l'addition à cette liqueur d'acide sulfurique faible, leur a permis d'en isoler les acides gras.

L'entraînement par la vapeur d'eau en sépare une très petite quantité d'un acide gras volatil dont ils n'ont pas achevé l'identification.

Les acides gras restant dissous dans l'alcool absolu, ont été précipités par une solution alcoolique d'acétate de plomb. Le savon de plomb obtenu a été séparé par l'éther anhydre en oléate de plomb soluble, dont l'acide oléique a été isolé, et en un savon insoluble dont l'acide chlorhydrique a mis en liberté un acide gras concret à froid et qui après purification, a présenté les caractères de l'acide myristique.

Son point de fusion est compris entre 53° et 54° , il cristallise dans l'alcool absolu, il n'est pas entraîné par la vapeur d'eau et donne un sel de plomb insoluble dans l'éther.

Le corps gras retiré de la mousse de Corse est donc constitué, en majeure partie, par un oléate et un myristate.

M. GRAN complète l'exposé de ses recherches sur les points de fusion des mélanges de soufre et de phosphore (V. *Bulletin* [3], t. 35, p. 23). Outre le maximum et les deux minima déjà signalés, la courbe des points de fusion présente encore trois maxima qui se produisent lorsque la composition du mélange est celle qui est indiquée par les formules P^2S^3 , P^2S^5 et PS^6 , et deux minima points d'eutexie aux températures de $+230^{\circ}$ et $+243^{\circ}$. L'eutectique qui fond à $+230^{\circ}$ a une composition voisine de PS^2 ; il est, sans doute, identique au sulfure P^3S^6 que plusieurs chimistes ont considéré comme étant un composé défini.

En résumé, le soufre et le phosphore, chauffés à une température voisine de 200° , peuvent donner naissance à quatre composés définis P^4S^3 , P^2S^3 , P^2S^5 et PS^6 , et à quatre mélanges eutectiques. Le sulfure PS^6 ne paraît pas avoir été encore isolé.

Sur l'antimoine noir amorphe par MM. MASSOL et GUILLOT.

MM. MASSOL et GUILLOT continuent leurs recherches sur l'antimoine noir amorphe préparé soit par électrolyse soit par précipi-

tation avec le zinc, des solutions de chlorure dans l'acide chlorhydrique; ils ont constaté :

1° Que l'antimoine amorphe peut être obtenu exempt de chlore par des lavages prolongés, d'abord avec l'eau fortement acidulée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée; dans ces conditions il n'est plus explosif;

2° Que desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, il ne retient qu'une très faible quantité d'eau : 0,4 0/0, qu'il ne perd qu'à 180°;

3° Que son extrême division lui donne la propriété de s'enflammer à la température ordinaire lorsqu'on le projette dans le chlore, ou dans les vapeurs de brôme et d'iode;

4° Qu'il n'est pas attaqué par les acides chlorhydrique et sulfurique, lentement par l'acide azotique, mais qu'il se dissout instantanément dans l'eau régale;

5° Inaltérable à l'air et l'oxygène secs, il s'oxyde avec une très grande rapidité à l'air humide, et se recouvre d'une épaisse couche blanche de Sb^2O^3 ;

6° Les auteurs ont constaté que lavé avec l'eau distillée aérée, il s'oxydait et pour l'avoir exempt d'oxyde, ils ont dû le laver dans un courant d'hydrogène à l'eau distillée récemment bouillie, puis le sécher dans le vide sous une cloche préalablement remplie d'hydrogène;

7° Deux échantillons préparés dans ces conditions ont donné comme chaleur de dissolution dans l'eau régale :

Antimoine préparé par l'électrolyse.....	+51,43 ^{Cal}
Antimoine précipité par le zinc.....	+48,96

Ces deux nombres se rapprochent beaucoup de ceux que les auteurs ont obtenus avec divers échantillons d'antimoine cristallisé : 51^{Cal},5 à 53^{Cal},5 (pour $\text{Sb} = 120^{\text{gr}}$).

Les nombres antérieurement publiés 34 à 38 Calor. sont trop faibles, ce qui est dû à ce que les échantillons s'étaient oxydés pendant les lavages à l'eau distillée non bouillie récemment.

8° L'antimoine précipité par l'étain à la température ordinaire est un mélange d'antimoine noir amorphe et d'antimoine cristallisé qui se présente au microscope sous la forme très caractéristique de feuilles de fougère. Cet antimoine retient généralement une petite quantité d'étain.

A propos de cette communication, M. de Forcrand fait observer que cet antimoine noir amorphe doit être un corps intermédiaire

comparable au phosphore rouge et à l'arsenic amorphe noir, dans les séries de P et de As. Cet antimoine noir amorphe serait compris entre l'antimoine ordinaire cristallisé et un autre paraissant soupçonné seulement jusqu'à ce jour, tout comme le P rouge est placé entre le P blanc cubique et le P violet, et l'arsenic amorphe noir, entre l'As jaune ordinaire et l'arsenic cristallisé.

Sur la possibilité et la prévision des réactions réversibles.

M. DE FORCRAND rappelle comment les principes de thermodynamique nous conduisent à considérer les modes réversibles comme une limite entre les modes réalisables qui permettent de passer de N à N' et les modes réalisables qui permettent de passer de N' à N.

On sait que les réactions véritablement réversibles sont impossibles. Les seules que nous puissions observer sont donc des réactions très voisines des réactions réversibles.

Si celles-ci dégagent, pour passer de N à N' une quantité de chaleur égale à Cr, et pour passer de N' à N une quantité de chaleur égale à $-Cr$, nous pouvons réaliser des réactions qui permettent de passer de N à N' en dégageant $Cr + \delta$, ou encore de N' à N en dégageant $-Cr + \delta$.

C'est la succession de ces réactions, quasi réversibles, de part et d'autre de la limite irréalisable, que nous observons en fait, et qui nous donne l'illusion de l'équilibre chimique.

La question de savoir si les réactions vraiment réversibles obéissent au principe du travail maximum ne se pose même pas, puisqu'elles ne sont pas réalisables.

Quant aux réactions quasi-réversibles, il est certain que l'ancienne règle thermochimique dénommée : principe du travail maximum ne peut leur être appliquée. Mais le véritable principe du travail maximum, qui tient compte de la chaleur dégagée par voie réversible, n'est pas en défaut, car, aussi bien pour la réaction directe que pour la réaction inverse, la quantité de chaleur transformable en travail (ou quantité de chaleur chimiquement utilisable), ici $+ \delta$, est positive dans un cas comme dans l'autre.

MM. TARBOURIECH et DERRIEN ont observé que le sulfate de baryte cristallise très nettement quand on le précipite par addition de sels de baryum à des solutions *très diluées* et bouillantes de sulfates alcalins. La forme des cristaux varie avec la présence dans la liqueur de divers agents chimiques, acide acétique, acétate de soude, etc. Toutes les formes observées paraissent dériver du

système chinorhombique, ce qui permet de penser, par analogie avec le gypse, que le sulfate de baryte précipité dans ces conditions pourrait être hydraté, la barytine qui est anhydre appartenant au système orthorhombique. Les auteurs se proposent d'étudier cette question et de déterminer l'influence que cette cristallisation peut avoir sur la solubilité du sulfate de baryte.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 65. — Sur les lois des actions réciproques des corps solides au sein des mélanges réfrigérants et des alliages eutectiques; par M. Flavian FLAVITZKY.

Quand deux substances solides agissant l'une sur l'autre donnent des produits avec un point de fusion plus bas que celui des parties composantes, on obtient, soit des solutions appelées cryohydratiques, soit des alliages eutectiques. Leur composition chimique, fixée par le poids et le nombre des molécules, se trouve en dépendance simple et rigoureusement déterminée de leur propre point de fusion t_2 et de celui des deux corps solides homogènes t_0 et t_1 , si l'on a soin d'exprimer ces trois températures en forme d'abaissements des points de fusion des parties composantes :

$$t_0 - t_2 = T_0 \quad \text{et} \quad t_1 - t_2 = T_1.$$

Chaque solution, ou alliage de deux substances, ayant des poids moléculaires M_0 et M_1 , peut être exprimée par deux formules :

$$\begin{array}{ll} M_1 + n_0 M_0 & \text{I} \\ M_0 + n_1 M_1 & \text{II} \end{array}$$

où n_0 et n_1 sont les nombres des molécules, et $n_1 = 1/n_0$.

Bien que ces deux équations expriment une même composition chimique et correspondent à la même température cryohydratique ou eutectique, les valeurs d'abaissement des points de fusion relatives, soit à l'une des substances considérée comme un dissolvant, soit à l'autre, sont différentes. Nous désignons par T_0 l'abaissement pour l'équation I, qui considère comme dissolvant la subs-

tance à poids moléculaire M_0 et par T_1 la même valeur relative-
ment à l'équation II.

1° La loi des dépressions moléculaires égales.

En utilisant l'expression atomo-moléculaire de la composition des solutions cryohydratiques et des alliages eutectiques, j'ai réussi à trouver une étroite liaison entre les valeurs qui déterminent leur composition chimique, c'est-à-dire les nombres et les poids des molécules, et l'abaissement des points de fusion des substances solides. Ce qui m'a permis de trouver cette liaison était un fait trouvé par moi déjà en 1896, dont j'avais fait communication dans la séance de la Société physico-chimique russe du 2 mai du même an en termes que voici :

« Il est intéressant de remarquer qu'au cryohydrate de l'acide acétique et de l'eau, avec une composition de 58,8 0/0 de $C^2H^4O^2$ et fondant à -27° , correspondent les abaissements moléculaires égaux du point de fusion de l'acide et de l'eau : pour l'eau, cet abaissement est égal à 41,23, et pour l'acide acétique il est de 41,35. »

Mais je n'ai saisi le sens général de ce phénomène particulier qu'à la fin du mois de juillet de l'année 1904, après avoir exprimé les dépressions moléculaires de Raoult au moyen du nombre et du poids des molécules. Je l'ai fait de la manière suivante.

D'après mes expériences j'ai trouvé, en me servant de la méthode des mélanges réfrigérants, que le cryohydrate de l'eau et de l'acide acétique fond à -27° , en ayant 58,8 0/0 de $C^2H^4O^2$. Pour calculer avec ces données les dépressions moléculaires de Raoult, nous trouvons tout d'abord une expression générale pour la quantité de $C^2H^4O^2$ sur 100 parties de H^2O , en se servant de la proportion suivante :

$$41,2 : 58,8 = n_0 M_0 : M_1 = 100 : x;$$

$$x = \frac{100 M_1}{n_0 M_0}.$$

Et pour calculer la quantité d'eau sur 100 parties de l'acide acétique, la proportion :

$$58,8 : 41,2 = n_1 M_1 : M_0 = 100 : y,$$

$$y = \frac{100 M_0}{n_1 M_1}.$$

En se basant maintenant sur l'abaissement observé $T_0 = 27^\circ$, la dépression moléculaire pour l'eau par l'acide acétique est

$$\frac{27^\circ}{x} \cdot 60 = \frac{T_0 M_1}{100 M_1 / n_0 M_0} = \frac{n_0 M_0 T_0}{100} = 11,35.$$

et pour l'acide acétique ($T_1 = 43,7$), la valeur analogue est

$$\frac{43,7}{y} \cdot 48 = \frac{T_1 M_0}{100 M_0 / n_1 M_1} = \frac{n_1 M_1 T_1}{100} = 11,23.$$

On voit alors que les dépressions moléculaires réciproques de l'eau et de l'acide acétique dans leur cryohydrate sont égales; donc nous avons dans ce cas

$$\frac{n_0 M_0 T_0}{100} = \frac{n_1 M_1 T_1}{100}.$$

La formule ci-dessus exprime une loi générale de l'égalité des dépressions moléculaires, si on exprime ces dernières d'après Raoult. Certainement cette égalité sera juste, si nous exprimons les dépressions en unités 100 fois plus grandes, c'est-à-dire en rapportant les dépressions aux solutions 100 fois plus fortes. Nous aurons alors la relation

$$n_0 M_0 T_0 = n_1 M_1 T_1 \dots \dots \dots \text{III}$$

Ainsi, d'après cette loi, qui est d'ailleurs applicable aussi bien aux alliages eutectiques qu'aux solutions cryohydratiques, *le produit du nombre des molécules d'un corps par leur poids et par l'abaissement observé du point de fusion est égal au produit des quantités correspondantes de l'autre.*

On peut représenter cette loi encore par la formule suivante :

$$\frac{T_0}{T_1} = \frac{n_1 M_1}{n_0 M_0} \dots \dots \dots \text{IV}$$

Si nous appelons *les produits* $n_0 M_0$ et $n_1 M_1$ *par les masses chimiques* des dissolvants réciproques, cette dernière relation sera formulée de la manière suivante : *Dans les cryohydrates et les alliages eutectiques, les abaissements observés des points de fusion des parties composantes sont inversement proportionnels à leurs masses chimiques considérées comme dissolvants.*

D'après cela, on peut trouver des dépressions des points de fusion en en connaissant l'autre et les masses chimiques, c'est-à-dire

la composition d'un cryohydrate ou un alliage eutectique, puisqu'on a les formules :

$$T_0 = T_1 \frac{n_1 M_1}{n_0 M_0} \dots \dots \dots \text{V}$$

$$T_1 = T_0 \frac{n_0 M_0}{n_1 M_1} \dots \dots \dots \text{VI}$$

bien que la loi trouvée relie entre elles six quantités, mais vu la relation $n_1 = 1/n_0$, elles se réduisent à cinq et l'équation III s'écrit :

$$n_0^2 M_0 T_0 = M_1 T_1 \dots \dots \dots \text{VII}$$

d'où

$$T_0 = \frac{M_1 T_1}{n_0^2 M_0} \dots \dots \dots \text{VIII}$$

$$T_1 = \frac{n_0^2 M_0 T_0}{M_1} \dots \dots \dots \text{IX}$$

et

$$n_0 = \sqrt{\frac{M_1 T_1}{M_0 T_0}} (1) \dots \dots \dots \text{X}$$

Posons une fois pour toutes que notre n_0 doit satisfaire à la condition $n_0 \geq 1$.

Ainsi la connaissance des quantités M_0 , T_0 , M_1 et T_1 nous permet de calculer n_0 et n_1 , c'est-à-dire de savoir la composition chimique d'un cryohydrate ou d'un alliage eutectique, si on les exprime par les formules chimiques générales I et II.

Et c'est justement de cette manière que nous allons maintenant vérifier notre loi :

1° Au moyen de ma méthode des mélanges réfrigérants, j'ai trouvé (2), pour l'acide acétique cristallisé et la neige, la température cryohydratique — 27° et le cryohydrate avec 58,8 0/0 d'acide acétique. D'où la composition chimique s'exprimera :



Avec les abaissements observés $T_0 = 27$ et $T_1 = 43,7$, la formule X nous donne la composition chimique $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 + 2,324 \text{H}^2\text{O}$ et 58,91 0/0 $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$.

(1) En substituant n_0 dans la formule III, nous avons

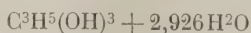
$$n_0 M_0 T_0 = n_1 M_1 T_1 = \sqrt{M_0 T_0 M_1 T_1}$$

comme l'expression générale des abaissements moléculaires des points de fusion.

(2) *Journal de la Société physico-chimique russe*, 1896, t. 28, p. 424.

2° Avec cette même méthode, j'ai trouvé (1), pour l'acide formique cristallisé, le cryohydrate $\text{CH}_2\text{O}^2 + 1,846\text{H}_2\text{O}$ à $-50^\circ,9$. Donc $T_0 = 50,9$ et $T_1 = 59,3$. Calculé de la formule X : $n_0 = 1,725$ et $59,68$ 0/0 CH_2O , au lieu de $58,05$ 0/0.

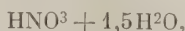
3° D'après mes déterminations (2), la glycérine cristallisée, avec le point de fusion à $17^\circ,9$, forme le cryohydrate



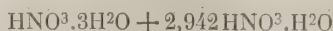
à $-40^\circ,9$. Donc $T_0 = 40,9$ et $T_1 = 58,8$. Calculé : $n_0 = 2,710$ et $65,34$ 0/0 $\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^3$, au lieu de $63,59$ 0/0.

4° Au moyen de la même méthode, M. Alafousoff et moi (3) nous avons trouvé, pour la glycérine et l'acide acétique à $-8^\circ,3$, le cryohydrate $\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^3 + 1,309\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, donc $T_0 = 25,0$ et $T_1 = 26,2$. Calculé : $n_0 = 1,266$ et $45,22$ 0/0 $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, au lieu de $46,05$ 0/0.

5° D'après les données de MM. Kuster et Kremann (4), les hydrates d'acide azotique avec une et trois molécules d'eau donnent à -42° un cryohydrate d'une composition suivante :

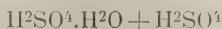


c'est-à-dire $\text{HNO}^3.3\text{H}_2\text{O} + 3\text{HNO}^3.\text{H}_2\text{O}$. En prenant $T_0 = 4,0$ et $T_1 = 24,0$, le calcul nous donne

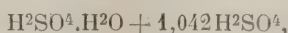


ou $\text{HNO}^3 + 1,507\text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire $39,89$ 0/0 de molécules HNO^3 , au lieu de $40,0$ 0/0.

6° L'acide sulfurique normal et l'acide sulfurique monohydraté, d'après M. Knitsch (5), à -35° donnent le cryohydrate



ou $2\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{H}_2\text{O}$. $T_0 = 45,35$ et $T_1 = 43,53$. Calculé



c'est-à-dire $2,042\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{H}_2\text{O}$.

7° MM. Kournakow et Jemtehoujny (6) ont trouvé, pour l'alliage eutectique de NaCl et KCl, la composition $\text{KCl} + 1,041\text{NaCl}$ à

(1) Ce travail n'est pas encore publié.

(2) *Journ. phys.-chim. russe*, 1898, t. 30, p. 339.

(3) Ce travail n'est pas encore publié.

(4) *Zeit. anorg. Chem.*, 1904, t. 41, p. 1.

(5) *Berichte d. deutsch Chem. Gesellsch.*, 1901, t. 34, p. 4069

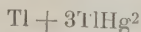
(6) *Journ. phys.-chim. russe*, 1905, t. 37, p. 230.

67²°. Donc $T_0 = 148$ et $T_1 = 118$. Calculé $KCl + 1,008 NaCl$, c'est à-dire 50,2 0/0 de molécules de $NaCl$ au lieu de 51,0 0/0.

8° M. Reinders (1) donne : $HgI_2 + 1,439 HgBr_2$ à 216°,1 ; $T_0 = 20,4$ et $T_1 = 39,0$. Calculé $n_0 = 1,559$, c'est-à-dire 39,08 0/0 moléc. de HgI_2 au lieu de 41,0 0/0.

9° MM. Kournakow et Pouchine (2) ont trouvé, pour l'alliage eutectique de Cd et Tl à 203°,5, la composition $Cd + 2,67 Tl$; $T_0 = 98,2$ et $T_1 = 117,5$. Calculé $n_0 = 2,567$.

10° Les mêmes savants (3) ont trouvé l'alliage eutectique



à +3,5 ; $T_0 = 11,5$ et $T_1 = 298$ °. Calculé $n_0 = 2,96$.

11° D'après M. Grube (4), $PbMg_2 + 2,183 Mg$ fond à 459°,2 $T_0 = 191,7$ et $T_1 = 92$. Calculé $n_0 = 2,245$.

Il est évident par ces exemples que les compositions chimiques des cryohydrates et des alliages eutectiques, calculées d'après la loi d'égalité des dépressions moléculaires, sont suffisamment d'accord avec les résultats expérimentaux. Il est impossible de leur imposer une concordance plus grande, vu les difficultés de détermination directe des points de fusion et surtout de composition chimique. Les méthodes contemporaines de détermination de ces quantités laissent encore beaucoup à désirer.

L'exactitude des valeurs calculées est d'autant plus grande que l'égalité des dépressions moléculaires est plus rigoureuse, c'est-à-dire que les équations III et IV sont mieux satisfaites, ce qui s'exprime encore par la formule

$$\frac{n_0 M_0 T_0}{n_1 M_1 T_1} = \frac{n_0^2 M_0 T_0}{M_1 T_1} = 1 \dots\dots\dots XI$$

En réalité, grâce aux erreurs inévitables des déterminations expérimentales, le rapport des dépressions moléculaires diffère de l'unité. Désignons par K le rapport réel et calculons les quantités T_0 , T_1 et n_0 . Les équations VIII, IX et X prendront alors la forme :

$$T_0' = \frac{1}{K} \frac{M_1 T_1}{n_0^2 M_0} = \frac{1}{K} T_0 \dots\dots\dots VIII'$$

$$T_1' = K \frac{n_0^2 M_0 T_0}{M_1} = K T_1 \dots\dots\dots IX'$$

$$n_0' = \sqrt{\frac{1}{K} \frac{M_1 T_1}{M_0 T_0}} = \sqrt{\frac{1}{K}} n \dots\dots\dots X'$$

(1) *Zeit. phys. Chem.*, 1900, B. 32, S. 496.

(2) *Zeit. anorg. Chem.*, 1902, B. 30, S. 401.

(3) *Ibid.*

(4) *Ibid.*, 1903, B. 44, S. 117.

En employant ce procédé de représentation, nous dressons le tableau I, où la première colonne contient la composition chimique de cryohydrates et d'alliages eutectiques trouvée, la seconde le rapport K des dépressions moléculaires $\frac{n_0 M_0 T_0}{n_1 M_1 T_1} = \frac{n_0^2 M_0 T_0}{M_1 T_1}$; les 3 et 5, les dépressions des points de fusion calculées — T_0' et T_1' ; les 4 et 6, les mêmes valeurs trouvées — T_0 et T_1 , et enfin la septième, — n_0' calculés.

TABLEAU I.

La composition chimique $M_1 + n_0 M_0$	$K = \frac{n_0 M_0 T_0}{n_1 M_1 T_1}$	T_0' calc.	T_0 trouvé	T_1' calc.	T_1 trouvé	n_0 calc.
$C^2H^4O^2 + 2,334 H^2O$	1,010	26,73	27,0	44,14	43,7	2,324
$Tl + 3 TIHg^2$	1,027	11,2	11,5	306,3	298,0	2,960
$HNO^3.3H^2O + 2HNO^3.H^2O$..	1,038	3,85	4,0	24,92	24,0	2,942
$C^2H^4O^3 + 1,309 C^2H^4O^2$	1,062	23,54	25,0	27,93	26,2	1,266
$KCl + 1,041 NaCl$	1,065	138,9	148,0	123,7	118,0	1,008
$Cd + 2,67 Tl$	1,082	90,79	98,2	127,1	117,5	2,567
$CH^2O^2 + 1,846 H^2O$	1,145	44,45	50,9	67,91	59,3	1,725
$C^2H^4O^3 + 2,926 H^2O$	1,165	35,10	40,9	68,52	58,8	2,710
$PbMg^2 + 2,183 Mg$	0,9453	202,8	191,7	87,06	92,0	2,245
$H^2SO^4.H^2O + H^2SO^4$	0,8802	51,52	45,35	38,24	43,53	1,066
$HgI^2 + 1,439 HgBr^2$	0,8323	23,94	20,4	33,24	39,0	1,559

La loi d'égalité des dépressions moléculaires nous permet de calculer les dépressions des points de fusion des corps solides, même dans le cas où ni T_0 ni T_1 ne nous sont connues. Puisque T_0 et T_1 sont toujours positifs, leur différence $T_1 - T_0 = \pm D$ peut être soit positive, soit négative, si nous admettons que $n_0 \geq 1$. La quantité D est la différence des points de fusion des corps solides, et sa connaissance nous suffit pour calculer les valeurs T_0 et T_1 quand on connaît les quantités n_0 , M_0 , n_1 et M_1 .

En effet, l'équation VII nous donne :

$$T_0 = \frac{\pm D}{\frac{n_0^2 M_0}{M_1} - 1} \dots\dots\dots \text{XII}$$

$$T_1 = T_0 \pm D = \frac{\pm D}{1 - \frac{M_1}{n_0^2 M_0}} \dots\dots\dots \text{XIII}$$

Enfin, $\pm D$, lui-même, peut être déterminé si nous savons soit T_0 soit T_1 :

$$\pm D = T_0 \left(\frac{n_0^2 M_0}{M_1} - 1 \right) = T_1 \left(1 - \frac{M_1}{n_0^2 M_0} \right) \dots\dots \text{XIV}$$

Dans le tableau ci-dessous, nous donnons dans la première colonne la composition trouvée des cryohydrates ou des alliages eutectiques; dans la seconde les rapports des dépressions moléculaires $K = \frac{n_0 M_0 T_0}{n_1 M_1 T_1} = \frac{n_0^2 M_0 T_0}{M_1 T_1}$; dans la troisième et la cinquième les valeurs calculées d'après les formules XII et XIV de T_0' et D' , et enfin dans la quatrième et la sixième les valeurs trouvées de T_0 et D . La signification de la dernière colonne de ce tableau sera expliquée plus tard.

TABLEAU II.

La composition chimique $M_1 + n_0 M_0$	$K = \frac{n_0 M_0 T_0}{n_1 M_1 T_1}$	T_0' calc.	T_0 trouvé	D' calc.	D trouvé	$\sqrt{\frac{M_1}{M_0}}$ lim. n_0
$C^2H^4O^2 + 2,334 H^2O$	1,010	26,3	27,0	17,4	16,7	1,825
$Tl + 3 TIHg^2$	1,027	11,48	11,5	294,9	286,7	1,720
$HNO^3.3H^2O + 3HNO^3.H^2O$..	1,038	3,83	4,0	20,92	20,0	1,202
$C^3H^3O^3 + 1,309 C^2H^4O^2$	1,062	11,11	25,0	2,93	1,3	1,238
$KCl + 1,041 NaCl$	1,065	199,3	148,0	22,27	30,0	1,129
$Cd + 2,67 Tl$	1,082	65,66	98,2	28,37	19,3	1,347
$CH^2O^2 + 1,846 H^2O$	1,145	25,13	50,9	17,0	8,4	1,598
$C^3H^3O^3 + 2,926 H^2O$	1,165	26,52	40,9	27,61	17,9	2,261
$PbMg^2 + 2,183 Mg$	0,9453	182,5	191,7	104,6	99,6	3,239
$H^2SO^4.H^2O + H^2SO^4$	0,8802	11,73	45,35	7,04	1,82	1,088
$HgI^2 + 1,439 HgBr^2$	0,8523	29,4	20,4	13,1	18,9	1,123

On voit, d'après ce tableau, que l'approximation des valeurs trouvées expérimentalement est d'autant plus grande, que le rapport des dépressions moléculaires correspondantes plus s'approche de l'unité. Mais ce n'est pas une condition unique.

Le cryohydrate de la glycérine et de l'eau donne pour le rapport des dépressions moléculaires 1,165, et le cryohydrate de la glycérine et de l'acide acétique le rapport 1,062; quoique le dernier nombre diffère moins de l'unité que le premier, les constantes T_0 et D calculées pour le premier cryohydrate sont plus exactes que les valeurs correspondantes relatives au deuxième. Sous ce rapport, l'alliage de HgI^2 et $HgBr^2$ d'une part, et le cryohydrate de $H^2SO^4.H^2O$ et H^2SO^4 de l'autre, présentent une particularité du même genre, mais encore plus accentuée.

Ce phénomène s'explique tout simplement, si l'on a soin d'inspecter de plus près la formule XII. En effet, T_0 devient infini, positif ou négatif, quand on a la relation $n_0^2 M_0 = M_1$ et

$$T_0 = \frac{\pm D}{\frac{n_0^2 M_0}{M_1} - 1} = \frac{\pm D}{0} = \pm \infty.$$

La condition ci-dessus peut être encore représentée par la formule

$$\lim. n_0 = \sqrt{\frac{M_1}{M_0}} \dots \dots \dots \text{XV}$$

Donc elle se détermine par un rapport des poids moléculaires de corps solides réagissants. On remarque en outre que l'équation XV se déduit encore de l'équation X, quand on a $T_0 = T_1$, c'est-à-dire

$$\sqrt{\frac{T_1}{T_0}} = \sqrt{\frac{T_0 \pm D}{T_0}} = \sqrt{1 \pm \frac{D}{T_0}} = 1.$$

Cette *valeur limite* de n_0 diffère de n_0 trouvé dans les cryohydrates :

$\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3 + 2,926 \text{ H}^2\text{O}$	de 0,356 molécules.
$\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3 + 1,309 \text{ C}^2\text{H}^4\text{O}^2$	de 0,071 —
$\text{HgI}^2 + 1,439 \text{ HgBr}^2$	de 0,316 —
$\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{SO}^4$	de 0,088 —

Ainsi, plus la différence $T_1 - T_0 = \pm D$ est petite, plus la quantité n_0 , obtenue au moyen de l'analyse chimique, s'approche de sa valeur limite, plus alors les erreurs d'expérience influencent les quantités T_0 et D .

Les erreurs d'expérience influencent surtout les valeurs T_0 et D , et moins celles de n_0 , puisque les formules XII et XIV contiennent n_0 au carré, tandis que n_0 , lui-même, est donné comme racine carrée d'un rapport contenant T_0 et D au premier degré (form. X).

2° La loi des dépressions moléculaires multiples.

La loi d'égalité des dépressions moléculaires est déduite et appliquée comme si les poids moléculaires des corps solides réagissant étaient les mêmes qu'à l'état gazeux parfait.

En réalité, on ne peut pas naturellement admettre qu'en changeant l'état gazeux en état liquide et solide, la complexité des molécules reste la même, puisqu'on connaît bien des cas où le degré de complexité ou de polymérisation des molécules, même à l'état gazeux, peut varier.

On peut concevoir comme une règle générale que la complexité des molécules augmente en voisinage de transition à l'état liquide. Alors il est nécessaire de considérer les molécules de l'état liquide ou solide comme beaucoup plus complexes qu'à l'état gazeux.

A l'état solide, le degré de polymérisation doit aller au maximum. Car c'est par ce fait seulement qu'il est possible d'explique

le phénomène d'allotropie des corps solides en général et le polymorphisme des corps cristallisés en particulier.

Or, en admettant ce principe, nous devons conclure que la loi d'égalité des dépressions moléculaires ne peut s'appliquer qu'aux cas où la polymérisation ne peut influencer nos valeurs numériques.

C'est possible seulement lorsque toutes nos formules contiennent des rapports entre les poids moléculaires. Si, maintenant, la polymérisation est du même degré, le résultat final n'est nullement influencé. En effet, en exprimant les molécules polymérisées sous la forme $(M_0)p$ et $(M_1)q$, l'égalité des dépressions moléculaires sera

$$n_0(M_0)pT_0 = n_1(M_1)qT_1 \dots \dots \dots \text{XVI},$$

c'est-à-dire *le produit du poids de molécule polymérisé par son nombre et par l'abaissement du point de fusion est égal au produit des quantités correspondantes relatives à l'autre corps.*

Cette loi peut être encore représentée sous la forme

$$\frac{T_0}{T_1} = \frac{n_1(M_1)q}{n_0(M_0)p} \dots \dots \dots \text{XVII}$$

Ce qui veut dire que *les abaisséments sont inversement proportionnels aux masses chimiques, si ces dernières sont considérées comme produit du nombre de molécules polymérisés par leur poids.*

L'équation XVI peut évidemment être mise sous la forme

$$n_0pM_0T_0 = n_1qM_1T_1 \dots \dots \dots \text{XVIII}$$

ou en remplaçant n_1 par $1/n_0$

$$n_0^2pM_0T_0 = qM_1T_1 \dots \dots \dots \text{XIX}$$

Et ces deux dernières équations nous donnent le rapport de degré de polymérisation

$$\frac{n_0M_0T_0}{n_1M_1T_1} = \frac{n_0^2M_0T_0}{M_1T_1} = \frac{q}{p} \dots \dots \dots \text{XX}$$

Quand $p=q$, on a la loi des dépressions moléculaires égales. Dans le cas contraire, nous avons la loi des dépressions moléculaires multiples.

La polymérisation *relative* de deux molécules $(M_0)p$ et $(M_1)q$ se trouve facilement.

Après avoir tiré le rapport q/p de l'équation XX, on peut tou-

toujours trouver deux nombres entiers et simples qui puissent satisfaire l'équation en question.

Pour les cas des molécules polymérisés, on obtient des formules toutes analogues à celles qui avaient été déduites en exposant la première loi. Ainsi la formule XIX nous donne

$$n_0 = \sqrt{\frac{qM_1T_1}{pM_0T_0}} = \sqrt{\frac{(M_1)qT_1}{(M_0)pT_0}} \quad (1) \dots\dots\dots \text{XXI}$$

$$T_0 = T_1 \frac{(M_1)q}{n_0^2(M_0)p} = \frac{\pm D}{\frac{n_0^2(M_0)p}{(M_1)q} - 1} \dots\dots\dots \text{XXII}$$

$$T_1 = T_0 \frac{n_0^2(M_0)p}{(M_1)q} = \frac{\pm D}{1 - \frac{(M_1)q}{n_0^2(M_0)p}} \dots\dots\dots \text{XXIII}$$

$$\pm D = T_0 \left[\frac{n_0^2(M_0)p}{(M_1)q} - 1 \right] = T_1 \left[1 - \frac{n_0^2(M_0)p}{(M_1)q} \right] \quad \text{XXIV}$$

Ainsi la loi des dépressions moléculaires multiples donne des formules générales dont on déduit les formules particulières données précédemment pour le cas où $p = q$.

A la plus grande complexité correspond toujours la plus grande diversité de faits. Par cela même, on ne peut pas douter que la loi des dépressions moléculaires multiples ne soit applicable à un plus grand nombre de faits que la loi des dépressions moléculaires égales. Pour montrer l'application de la loi des dépressions multiples envers les faits réels, je vais donner quelques exemples des plus typiques et simples en même temps.

Le rapport du degré de polymérisation — 1 : 2.

12° D'après M. van Eyk (2), $\text{KNO}_3 + 2,226 \text{ TiNO}_3$ se solidifie à 182°. Donc $T_0 = 24^\circ$ et $T_1 = 157^\circ$. De cela, nous avons $n_0^2 M_0 T_0 = 2,005 M_1 T_1$. En admettant $(\text{KNO}_3)^2$, on a $n_0 = 2,236$ et 30,91 0/0 mol. au lieu de 31 0/0. Pour $n_0 = 2,226$, on a $T_0 = 23,57^\circ$ et $D = 135,4$ au lieu de 133.

13° M. Dahms (3) donne pour $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2 + 1,170 \text{ C}^6\text{H}^6$ le point de solidification — 27,57°, $T_0 = 33,1$ et $T_1 = 37,27$. Donc $1,806 n_0^2 M_0 T_0 = M_1 T_1$. En admettant $(\text{C}^6\text{H}^6)^2$, on a $n_0 = 1,164$ et 46,21 0/0 mol. $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ au lieu de 46,08 0/0, $T_0 = 30,44$ et $D = 4,54$ au lieu de 4,17.

(1) En substituant n_0 dans la formule XVI, nous avons

$$n_0(M_0)pT_0 = n_1(M_1)qT_1 = \sqrt{(M_0)pT_0(M_1)qT_1}.$$

(2) *Zeit. phys. Chem.* 1899, B. 30, s. 430.

(3) *Wiedemann's Ann.* 1895, B. 54, s. 496.

14° D'après M. Alafousoff (1), au moyen de la méthode des mélanges réfrigérants, on a $C^2H^4O^2 + 1,01 C^2H^4Br^2$, point de fusion, $-3,6^\circ$, $T_0 = 13,3$ et $T_1 = 20,27$. De cela, $n_0 M_0 T_0 = 2,096 M_1 T_1$. En admettant $(C^2H^4O^2)^2$, on calcule $n_0 = 0,9867$ et $24,45$ 0/0 $C^2H^4O^2$ au lieu de $24,03$ 0/0, $T_0 = 11,68$ et $D = 7,94$ au lieu de $6,97$.

Le rapport du degré de polymérisation — 2 : 3.

15° D'après Kupffer (2), l'alliage $Pb + 3Sn$ fond à 186° , $T_0 = 44$ et $T_1 = 148$. Donc $n_0^2 M_0 T_0 = 1,539 M_1 T_1$. En admettant $(Sn)^2$ et $(Pb)^3$, on trouve $n_0 = 2,968$ au lieu de 3 .

La même chose a lieu d'après les données de Rudberg (3) : $Pb + 3Sn$ fond à 187° , $T_0 = 41$ et $T_1 = 138$. D'où $n_0^2 M_0 T_0 = 1,538 M_1 T_1$. Donc pour $(Sn)^2$ et $(Pb)^3$ $n_0 = 2,963$.

16° MM. Kournakow et Euler (4) ont trouvé : $SbI^3 + 3SbBr^3$ fond à $88,1^\circ$; $T_0 = 7,9$ et $T_1 = 78,9$, d'où $1,544 n_0^2 M_0 T_0 + M_1 T_1$. On calcule pour $(SbI^3)^2$ et $(SbBr^3)^2$ $n_0 = 3,044$ et $24,73$ 0/0 mol. SbI^3 au lieu de 25 0/0, $T_0 = 8,16$ et $D = 68,74$ au lieu de 71 .

Le rapport du degré de polymérisation — 3 : 4.

17° D'après Kournakow et Pouchine (5), $Tl + 2,226 Sn$ fond à $170,2^\circ$; $T_0 = 61,3$ et $T_1 = 131,5$. Donc $n_0^2 M_0 T_0 = 1,346 M_1 T_1$. Pour $(Sn)^3$ et $(Tl)^4$, nous avons $n_0 = 2,215$, $T_0 = 60,2$ et $D = 71,5$ au lieu de $70,2$.

18° D'après Ussow (6), $KNO^3 + 1,381 AgNO^3$ se solidifie à 120° , $T_0 = 89$ et $T_1 = 219$. Donc $n_0^2 M_0 T_0 = 1,302 M_1 T_1$. Pour $(AgNO^3)^3$ et $(KNO^3)^4$, nous avons $n_0 = 1,398$ et $41,7$ 0/0 mol. KNO^3 au lieu de 42 0/0, $T_0 = 92,6$ et $D = 124,9$ au lieu de 130 .

Le rapport du degré de polymérisation — 2 : 5.

19° D'après la méthode des mélanges réfrigérants, M. Alafousoff (7) a trouvé pour la naphthaline et l'acide acétique cristallisé : $C^{10}H^8 + 10,39 C^2H^4O^2$ fond à $13,5^\circ$, $T_0 = 3,2$, $T_1 = 66,5$. D'où nous avons $n_0^2 M_0 T_0 = 2,414 M_1 T_1$. Pour $(C^2H^4O^2)^2$ et $(C^{10}H^8)^5$, on a $n_0 = 10,58$, $T_0 = 3,24$ et $D = 61,02$ au lieu de $63,3$.

Le rapport du degré de polymérisation — 1 : 5.

20° MM. Kournakow et Pouchine (8) donnent : $Na + 2K$ fond à $12,5^\circ$, $T_0 = 75$ et $T_1 = 110$. Donc $n_0^2 M_0 T_0 = 5,045 M_1 T_1$. En admettant $(Na)^5$, on trouve $n_0 = 1,991$ au lieu de 2 .

(1) Ce travail n'est pas encore publié.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* 1829 [2], t. 40, p. 285.

(3) *Ibid.* 1831, t. 48, p. 353; *Poggendorff's Ann.* 1830, B. 18, s. 240.

(4) *Iorn. phys.-chim. russe* 1899, t. 31, p. 975.

(5) *Zeit. anorg. Chem.* 1902, B. 30, s. 101.

(6) *Ibid.* 1904, B. 38, s. 419.

(7) Ce travail n'est pas encore publié.

(8) *Zeit. anorg. Chem.* 1902, B. 30, s. 109.

21° D'après Dahms (1) : $\text{C}^{10}\text{H}^8 + 5,622 \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ fond à $0,24^\circ$, $T_0 = 9,47$ et $T_1 = 79,63$. D'où nous avons $n_0^2 M_0 T_0 = 5,5 M_1 T_1$. Pour $(\text{C}^{10}\text{H}^8)^5$ et $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$, $n_0 = 5,366$, $T_0 = 8,65$ et $D = 78,4$ au lieu de $70,2$.

22° Par la méthode des mélanges réfrigérants, j'ai trouvé (2) pour $\text{HNO}^3.3\text{H}^2\text{O}$ crist. avec de la neige :



qui fond à -42° , $T_0 = 42$ et $T_1 = 23,5$. Donc $n_0^2 M_0 T_0 = 5,08 M_1 T_1$. Pour $(\text{HNO}^3.3\text{H}^2\text{O})^5$, on a $n_0 = 4,26$, $T_0 = 42,9$ et $D = 18,1$ au lieu de $18,5$.

23° Au moyen de la même méthode, M. Varaxine et moi (3), nous avons obtenu : $\text{LiNO}^3.3\text{H}^2\text{O} + 9\text{H}^2\text{O}$ fond à $-23,1^\circ$, et $T_0 = 23,1$ et $T_1 = 53,2$. D'où $n_0^2 M_0 T_0 = 5,15 M_1 T_1$. Pour $(\text{LiNO}^3).3\text{H}^2\text{O})^5$, on trouve $n_0 = 8,87$, $T_0 = 22$ et $D = 31,6$ au lieu de $30,1$.

Je pourrais aisément donner encore d'autres exemples de rapports multiples, plus complexes, si j'étais sûr que leurs données expérimentales sont suffisamment exactes.

En dernier lieu, il faut dire que, dans les cas des dépressions moléculaires multiples, la valeur limite de n_0 doit être déterminée non d'après les molécules gazeuses, mais d'après les molécules polymérisées $(M_0)p$ et $(M_1)q$, qui caractérisent la substance à l'état solide, c'est-à-dire

$$\lim. n_0 = \sqrt{\frac{(M_1)q}{(M_0)p}} = \sqrt{\frac{qM_1}{pM_0}}$$

Quand $p = q$, on obtient alors la formule $n_0 = \sqrt{\frac{M_1}{M_0}}$ que nous avons déjà utilisée en expliquant le degré d'approximation des résultats calculés aux résultats expérimentaux en dépendance de la condition

$$\frac{n_0 M_0 T_0}{n_1 M_1 T_1} = \frac{n_0^2 M_0 T_0}{M_1 T_1} = 1.$$

Pour la loi des dépressions multiples, la condition du même genre s'obtient des équations XVI et XIX

$$\frac{n_0(M_0)pT_0}{n_0(M_1)qT_1} = \frac{n_0^2 p M_0 T_0}{q M_1 T_1} = 1.$$

(1) *Wiedemann's Ann.* 1895, B. 54, s. 498.

(2) *Journ. physiq.-chim. russe* 1901, t. 33, p. 176.

(3) *Ibid.*

3° La loi d'équivalence des dépressions moléculaires.

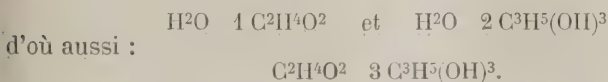
Tandis que la loi d'égalité des dépressions moléculaires est une simple déduction des faits expérimentaux, la loi des dépressions moléculaires multiples est un résultat de spéculations théoriques. En effet, elle se déduit des deux conceptions suivantes : 1° polymérisation complexe des molécules à l'état solide et 2° l'égalité des dépressions moléculaires pour les cryohydrates et les alliages eutectiques a lieu non seulement dans le cas où ces molécules possèdent un même degré de polymérisation, mais aussi quand les degrés de polymérisation sont différents.

C'est pourquoi il est très important que ces deux lois soient confirmées par une troisième (loi d'équivalence des dépressions moléculaires) qui découle à son tour des deux premières.

En effet, il se pose tout naturellement la question suivante : jusqu'à quel degré les indices de polymérisation des corps à l'état solide sont-ils constants ? Autrement dit, la *polymérisation relative* d'un corps par rapport à un autre reste-t-elle constante, si on la compare à un nouveau corps, ou varie-t-elle ?

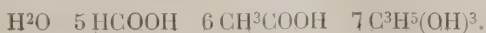
D'après mes données, le *degré de polymérisation reste constant* et c'est ce dernier phénomène qui m'a obligé d'énoncer la troisième loi régissant les cryohydrates et les alliages eutectiques. Commençons par les faits les plus simples.

Comme nous l'avions déjà vu dans les cas (1) et (3), l'acide acétique et la glycérine étaient trouvés également polymérisés par rapport à l'eau. Or, l'exemple (4) nous montre que ces deux substances sont aussi du même degré de polymérisation, l'une par rapport à l'autre. Ainsi nous avons

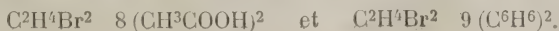


Par le signe 4, nous désignons l'équivalence du degré de polymérisation.

D'après cela, on peut prévoir, en se basant sur la relation avec l'eau et l'acide formique dans le cas (2), que ce dernier acide montrera une dépression moléculaire égale, soit à celle de l'acide acétique, soit à celle de la glycérine. C'est-à-dire



De même, nous avons vu, dans les exemples (13) et (14), que

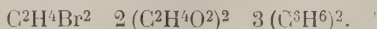


De là, nous concluons qu'on doit avoir



C'est ce qui est bien confirmé par une expérience directe.

24° M. Alafoussoff (1) a trouvé $\text{CH}^3\text{COOH} + 1,047 \text{ C}^6\text{H}^6$ fond à $-9,35^\circ$, $T_0 = 14,9$ et $T_1 = 26,0$. En admettant $n_0^2 M_0 T_0 = M_1 T_1$, on calcule $n_0 = 1,160$ et $39,88 \text{ O}/\text{O}$ $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ au lieu de $42,35 \text{ O}/\text{O}$. Et par conséquent on a



Au même résultat, pour ce qui concerne le degré de polymérisation de l'acide acétique par rapport au bromure d'éthylène, nous ramènent aussi les exemples (21) et (19). En effet, ils donnent pour la naphthaline



d'où



Maintenant, passons aux exemples relatifs aux alliages eutectiques.

Les exemples (12) et (18) nous donnent



Donc il devrait être



Ce qui est d'ailleurs vérifié par l'expérience.

25° En effet, Retgers et, après lui, M. van Eyk (2) donnent pour le sel double $\text{AgNO}^3.\text{TiNO}^3$, le point de fusion à 75° , donc $T_0 = 131$ et $T_1 = 134$. D'où $M_0 T_0 = 1,531 M_1 T_1$. Pour $(\text{AgNO}^3)^3$ et $(\text{TiNO}^3)^2$, nous calculons $n_0 = 0,9899$ et $49,74 \text{ O}/\text{O}$ mol. TiNO^3 au lieu de $50 \text{ O}/\text{O}$.

La loi d'équivalence des dépressions moléculaires, pour le cas général, peut être formulée de la manière suivante :

Si une substance solide à molécule polymérisée $(M)p$ montre l'égalité des dépressions moléculaires par rapport à deux autres corps à molécules $(M_1)q$ et $(M_2)r$, la même polymérisation se ma-

(1) Ce travail n'est pas encore publié.

(2) *Zeit. phys. Chem.* 1905, B. 51, 723.

nifeste aussi quand on compare ces deux derniers corps l'un avec l'autre. C'est-à-dire, si l'on a

$$(M_0)p \quad 12 (M_1)q \quad \text{et} \quad (M_0)p \quad 13 (M_2)r,$$

on doit avoir aussi

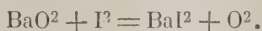
$$(M_1)q \quad 14 (M_2)r,$$

d'une manière parfaitement analogue à la règle, d'après laquelle deux quantités égales à une troisième sont égales entre elles.

D'après la loi d'équivalence des dépressions moléculaires, on peut déterminer le rapport du degré de polymérisation aussi pour les substances ne formant pas de cryohydrate ou d'alliage eutectique l'une avec l'autre. Ainsi, par ce fait, nous avons le moyen de déterminer, à l'état solide, le degré de polymérisation des molécules des éléments et de toutes leurs combinaisons quel que soit, d'ailleurs, leur état d'allotropie.

N° 66. — Préparation rapide des solutions d'acide iodhydrique ; par M. F. BODROUX.

On prend un certain poids d'iode, que l'on divise en deux parts égales. La première traitée, en présence de l'eau, par le bioxyde de baryum est transformée en iodure de baryum (Brodie).



La deuxième portion d'iode ayant été dissoute dans le liquide obtenu, on fait passer dans celui-ci un courant d'anhydride sulfureux, jusqu'à décoloration. Il y a formation d'acide iodhydrique et de sulfate de baryum qu'il est facile de séparer.



Cette réaction n'est complète que si la dissolution iodurée d'iodure de baryum n'est pas trop concentrée. Si cette condition n'est pas remplie, la décoloration ne se produit pas : le liquide devient visqueux et dissout abondamment l'anhydride sulfureux tout en restant chargé d'iode.

Voici un mode opératoire qui m'a donné de bons résultats :

Dans 100 gr. d'eau distillée tiède, tenant en suspension 60 gr. de bioxyde de baryum, j'introduis de l'iode par portion de 4 ou 5 gr. : j'agite jusqu'à décoloration et, s'il est nécessaire pour activer celle-ci, je chauffe doucement le mélange. Lorsque 50 gr. d'halogène sont entrés en réaction, je filtre à la trompe et je lave

à plusieurs reprises le ballon et l'excès de bioxyde de baryum, avec une petite quantité d'eau distillée [en tout, 80 gr. environ].

Dans une éprouvette haute et étroite, je place la liqueur recueillie et 50 gr. d'iode, qui, par agitation, se dissolvent rapidement. Je fais passer dans le liquide noir obtenu un courant d'anhydride sulfureux, fourni par l'un de ces cylindres métalliques que livre actuellement l'industrie. La masse s'échauffe légèrement et la décoloration est réalisée au bout d'une demi-heure.

Je filtre à la trompe sur du papier : la solution contient la presque totalité de l'iode mis en expérience [teneur en acide iodhydrique : 35 0/0 environ] et des traces d'acide sulfurique. On la concentre par distillation.

Dans les conditions précédentes, la durée totale des manipulations ayant été de trois heures, j'ai obtenu 140 gr. de l'hydrate bouillant à 127° ($d=1.67$).

**N° 67. — Sur les amalgames de strontium;
par MM. A. GUNTZ et G. RÖDERER.**

Si l'on parcourt la volumineuse littérature consacrée à l'étude des amalgames, on constate bientôt que les combinaisons du strontium avec le mercure n'ont été l'occasion que d'un petit nombre de travaux (1). D'autre part, les savants qui se sont occupés de cette question ne sont nullement d'accord sur les formules qu'il convient d'attribuer aux différents amalgames de strontium.

Dans ces conditions, ayant été amené à préparer de grandes quantités d'amalgame de strontium, qui nous servait de matière première dans nos recherches, nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre, par la même occasion, l'étude de ce produit et de chercher à déterminer la composition exacte des différentes combinaisons que fournit le mercure avec le strontium.

R. Böttger (2) a indiqué pour la préparation de l'amalgame de strontium un procédé qui a également été employé par Benno Franz (3). Ces savants décomposaient une solution saturée de chlo-

(1) R. BÖTTGER, *Journ. prakt. Chem.*, 1834, t. 1, p. 302. — M. LE BLANC, *Zeitschr. phys. Chem.*, 1890, t. 5, p. 467. — L. MAQUENNE, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1892, t. 7, p. 366. — GUNTZ et FÉRÉE, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1897, t. 17, p. 390. — W. KERP, *Zeitschr. anorg. Chem.*, 1898, t. 17, p. 284. — H. IGGENA, *Inaug. Dissert. Göttingen*, 1899. — W. KERP et H. IGGENA, *Zeitschr. anorg. Chem.*, 1900, t. 25, p. 1. — G. LANGBEIN, *Inaug. Dissert. Königsberg*, 1900.

(2) R. BÖTTGER, *loc. cit.*

(3) B. FRANZ, *Journ. prakt. Chem.*, 1869, t. 107, p. 253.

rure de strontium par de l'amalgame de sodium, contenant jusqu'à 25 0/0 de métal alcalin. Ils obtenaient ainsi un amalgame relativement pauvre et encore liquide.

Comme, par ce moyen, on ne peut préparer que de faibles quantités de produit, nous avons employé la méthode élégante qui a permis à M. Férée (1) de préparer électrolytiquement un grand nombre d'amalgames.

L'appareil qui nous a servi est le même que celui employé par ce savant au cours de ces recherches. Il se compose d'une cloche à douille d'une contenance de deux litres environ, dont le goulot est muni d'un bouchon de caoutchouc, traversé par une tige de fer en communication avec le pôle négatif d'une dynamo (20 volts 80 ampères). La tige de fer est complètement recouverte par le mercure destiné à former l'amalgame, mercure sur lequel on verse une solution saturée de chlorure de strontium. L'anode, en platine et par conséquent inattaquable au chlore, est traversée par un courant d'eau. Elle est constituée par une sorte de petite boîte creuse, de forme hémisphérique : sa surface supérieure, plane, est percée de deux trous livrant passage à deux tubes de platine, l'un droit, l'autre recourbé en serpent. La réfrigération ainsi obtenue étant insuffisante, on entoure l'anode d'un serpent en verre et on place la cloche qui sert de cuve électrolytique dans une autre cloche plus grande, de façon à pouvoir entretenir une circulation d'eau froide dans l'intervalle.

Le mercure dont nous nous servions était purifié de la façon suivante : on le plaçait, avec un peu d'acide nitrique étendu, dans un flacon où on l'agitait énergiquement en y faisant passer un fort courant d'air produit par une trompe aspirante. Au bout d'une journée, le mercure était lavé à grande eau, desséché avec du papier filtre, et finalement distillé dans le vide, dans une cornue en verre pouvant en contenir quelques kilogrammes. Au col de la cornue était soudé un tube de verre, d'un mètre de longueur environ, destiné à augmenter la surface de refroidissement. On avait soin de régler la température de façon à ne pas distiller plus de 200 grammes de mercure à l'heure. De cette façon, la distillation se faisait sans ébullition ni projections, et le métal obtenu était parfaitement pur.

Le chlorure de strontium était le produit vendu dans le commerce comme chimiquement pur. Nous avions soin de nous assurer

(1) J. FÉRÉE, thèses présentées à la Faculté des Sciences de Nancy, 1899.

de sa pureté par l'analyse; cette précaution n'était pas superflue, car nous avons dû rejeter à plusieurs reprises du sel contenant du manganèse.

La quantité de mercure employée dans chaque électrolyse était de deux à trois kilogrammes; l'électrolyse se faisait sous 20 volts, la densité de courant à la cathode étant de 1 à 1,5 ampères par centimètre carré; la température de l'électrolyte était maintenue entre 20 et 30°.

Dans ces conditions, lorsque l'on ferme le circuit, on constate au bout d'un certain temps la formation, à la surface du mercure, d'arborescences constituées par des cristaux d'amalgame pouvant atteindre la grosseur d'un pois. Il faut avoir soin d'agiter de temps à autre avec une baguette de verre, de façon à éviter la production d'un court-circuit par le contact des cristaux avec l'anode.

On entretient la saturation de l'électrolyte en y projetant, par petites portions, du chlorure de strontium cristallisé, en se gardant toutefois d'en ajouter trop. En effet, si on recouvrait le mercure d'une couche de chlorure, les cristaux d'amalgame, cessant à un certain moment d'être en contact avec la cathode, se décomposeraient rapidement. Il y aurait formation de strontiane, puis d'hypochlorite et de chlorate, et le rendement en amalgame deviendrait excessivement mauvais.

L'électrolyse est poussée jusqu'au moment où l'amalgame est presque solide. On décante alors rapidement la solution de chlorure et on lave le produit à grande eau. Cette opération peut se faire sans inconvénient, l'amalgame à 3 0/0 ainsi obtenu n'étant décomposé que très lentement par l'eau. On sèche le produit avec du papier filtre, et, lorsqu'on a enlevé la plus grande partie de l'eau, on le chauffe jusqu'à 150° environ dans une capsule de porcelaine pour chasser les dernières traces d'humidité. On laisse refroidir dans le vide, au-dessus d'acide sulfurique.

Au bout d'un ou deux jours, la masse s'est divisée en deux portions, constituées l'une par de l'amalgame liquide et l'autre par des cristaux (dodécaèdres rhomboïdaux) d'amalgame SrHg_{11} , déjà décrit par MM. Guntz et Férée (1).

Notre attention s'est plus particulièrement portée sur ces cristaux, dont M. Kerp avait nié l'existence (2). D'après ce savant, l'amalgame décrit par MM. Guntz et Férée était constitué par « un

(1) GUNTZ et FÉRÉE, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1897, t. 17, p. 390.

(2) W. KERP, *Zeitschr. anorg. Chem.*, 1900, t. 25, p. 1.

mélange d'amalgame SrHg^{12} avec de l'amalgame décomposé par la pression » (1).

Nous avons eu l'occasion de préparer environ 30 kilogrammes d'amalgame cristallisé, et, *dans aucun cas*, nous n'avons rencontré l'amalgame cristallisé dans le système triclinique auquel M. Kerp assigne la formule SrHg^{12} . Nous avons *toujours* obtenu des cristaux offrant l'aspect de certains cristaux de grenats : ce sont des cubes modifiés sur les arêtes par des troncatures tangentielles conduisant au dodécaèdre rhomboïdal.

Nous avons analysé ces cristaux par la méthode suivante, qui nous a également servi pour les amalgames plus riches : l'amalgame est décomposé en le faisant bouillir au réfrigérant ascendant avec un excès de $\text{HCl} - \frac{n}{2}$, la solution étant convenablement diluée (à 50 cc. d'acide on ajoutait environ 200 cc. d'eau).

Nous nous sommes assuré, par des essais préliminaires, que, dans ces conditions, et en employant des ballons en verre d'éna, le titre de l'acide ne diminuait pas, même en prolongeant l'ébullition pendant une heure, temps suffisant et au-delà pour assurer une décomposition complète de l'amalgame.

Le dégagement d'hydrogène ayant cessé, on titre après refroidissement l'excès d'acide par $\text{NaOH} - \frac{n}{4}$, en se servant d'hélianthine comme indicateur.

Dans ces conditions, nous avons toujours obtenu des nombres indiquant un pour cent de strontium supérieur à celui qu'exige la formule SrHg^{12} . Voici quelques-uns de ces nombres :

	Trouvé.	Calculé pour SrHg^{11} .
Sr 0/0.....	3,70	3,83
—	3,83	»
—	3,65	»
—	3,75	»

Les résultats un peu faibles que l'on obtient souvent dans l'analyse de ces produits proviennent de ce fait que les cristaux d'amalgame retiennent, avec la plus grande facilité, une certaine quantité d'amalgame liquide, très pauvre en strontium puisqu'il n'en contient guère que de 0,8 à 1,3 0/0.

(1) *Das vermeintliche Amalgam SrHg^{12} ist fraglos ein Gemisch von SrHg^{12} , mit durch den Druck zersetztem Amalgam und nicht völlig abgepresster Mutterlauge gewesen* (KERP, loc. cit.).

Les cristaux d'amalgame SrHg^{41} s'altèrent rapidement à l'air, en donnant du mercure et un mélange de sous-oxyde de mercure, de strontiane et de carbonate de strontium. Ils sont facilement décomposés par l'eau, moins rapidement toutefois que l'amalgame liquide. On les conserve dans une atmosphère d'acide carbonique bien sec.

La composition de certains amalgames variant avec la pression à laquelle ils ont été soumis (1), nous avons recherché s'il ne nous serait pas possible d'obtenir des amalgames plus riches en strontium en partant de l'amalgame préparé électrolytiquement et en le soumettant à des pressions croissantes.

Nous avons, dans ce but, employé d'abord la centrifugation. Ce procédé permet, en effet, d'opérer sur d'assez grandes quantités de produit et avec des pressions aussi faibles qu'on le désire. L'appareil qui nous a servi permettait de réaliser des vitesses comprises entre 1100 et 4000 tours par minute. La centrifugation se faisait dans des tubes en acier, de 10 cm. de long, munis d'un fond à fermeture à bayonnette percé de trous d'un millimètre de diamètre. Sur le fond, on plaçait une rondelle en peau de chamois le recouvrant exactement; puis, par-dessus, une autre rondelle de diamètre un peu plus fort. Ceci fait, on introduisait l'amalgame dans le tube préalablement rempli d'acide carbonique pur et sec, et on fermait avec un bouchon de caoutchouc. Chacun des deux tubes recevait de 100 à 150 gr. d'amalgame, de façon à ce que tous deux aient le même poids, à un gramme près. Deux récipients cylindriques, en acier fondu, fixés à l'arbre vertical de la centrifugeuse, recevaient les petits tubes contenant l'amalgame. Ceux-ci reposaient sur une bague en acier, de façon à laisser libre un espace où pût se rassembler le mercure saturé de strontium.

Dans ces expériences, nous sommes parti d'un produit constitué par un mélange d'amalgame cristallisé et de mercure saturé de strontium, produit que nous obtenions directement par électrolyse et qui contenait en moyenne 2.5 0/0 de strontium. Nous sommes arrivé aux résultats suivants :

TABLEAU

(1) GUNTZ et FÉRÉE, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1899, t. 21, p. 325.

NOMBRE de tours par minute.	PRESSION (1)	DURÉE de l'expérience.	STRONTIUM
	kg	min.	p. 100
1100	10	5	3,25
1100	10	10	3,42
2400	50	5	3,65
2400	50	10	3,74
3000	75	5	3,79
3000	75	10	3,85

(1) La pression indiquée est la pression sur le fond du tube par centimètre carré.

D'après la théorie, l'amalgame SrHg^{11} contient 3.83 0/0 de strontium.

On voit donc que, par centrifugation, nous n'avons pu décomposer l'amalgame cristallisé, mais que nous avons simplement éliminé l'amalgame liquide contenu dans la masse. Ceci pouvait tenir à une pression insuffisante; partant de cette idée, nous avons recherché si, en augmentant la pression, on n'arriverait pas à décomposer SrHg^{11} et à obtenir un amalgame plus riche.

Comme il était peu pratique d'augmenter encore la vitesse de la centrifugeuse, nous avons eu recours à la presse hydraulique. En comprimant, dans une matrice en acier fondu, un produit ayant la même composition que celui qui nous avait servi pour les expériences de centrifugation, nous avons réussi, comme on pouvait le prévoir, à lui faire perdre du mercure saturé de strontium. Toutefois, nous ne sommes pas non plus arrivé, même en élevant la pression jusqu'à 5,000 kg. par centimètre carré, à obtenir un produit contenant plus de 3.83 0/0 de métal alcalino-terreux. Il semble donc que l'amalgame de strontium ne se modifie pas sous l'influence de la pression.

L'emploi de la pression ne nous fournissant pas le résultat cherché, nous avons été amené à enrichir l'amalgame en lui faisant perdre du mercure sous l'action de la chaleur.

Nous avons tout d'abord essayé d'employer pour la concentration des appareils en verre : l'amalgame cristallisé est placé dans un rectificateur, préalablement rempli d'acide carbonique pur et sec, que l'on ferme ensuite au chalumeau. On chauffe au bain de sable, en ayant soin d'entourer d'amiante toute la partie supérieure du rectificateur.

Dans ces conditions, on constate que, dans le vide baromé-

trique, le mercure commence à distiller vers 150° . On n'élève la température que graduellement, pour éviter toute ébullition. Malgré ces précautions, on n'arrive guère, par cette méthode, à obtenir des produits compacts et bien homogènes. En effet, on opère forcément sur des quantités d'amalgame peu considérables, limité que l'on est par la fragilité du verre et par la difficulté qu'on éprouverait à manipuler des récipients contenant 4 ou 5 kg. d'amalgame. La distillation fournit un amalgame poreux, excessivement altérable à l'air, pouvant contenir jusqu'à 15 0/0 de strontium.

Toutes choses égales d'ailleurs, la durée de la chauffe influe de manière très appréciable sur la richesse en métal alcalino-terreux. Nous avons, par exemple, en chauffant pendant trois jours, à 135° , dans le vide barométrique, de l'amalgame SrHg^{11} , obtenu un produit poreux, très altérable, contenant 14.67 0/0 de Sr (Théorie pour Sr^2Hg^5 : 14.91 0/0), sensiblement identique à celui qu'obtenait M. Kerp en maintenant pendant deux heures de l'amalgame pauvre à la température de 250° , dans le vide.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, la concentration dans le verre ne produit guère que des produits poreux. Ceux-ci étant d'un maniement peu commode, nous avons cherché à obtenir des amalgames compacts, et par suite beaucoup moins altérables, permettant d'exécuter différentes réactions sans trop perdre de strontium par oxydation au courant des manipulations. Nous avons dans ce but employé une cornue en fonte, analogue à celle dont se servait M. Guntz (1) pour la concentration de l'amalgame de baryum.

L'opération se fait de la façon suivante : on introduit dans la cornue, soigneusement séchée et remplie d'acide carbonique, environ 5 kilogr. d'amalgame SrHg^{11} , débarrassé de l'amalgame liquide par compression à la peau de chamois, dans une atmosphère d'acide carbonique. On prélève un échantillon de 100 gr. environ, qu'on analyse comme il a été dit plus haut. La cornue est fermée, le joint en caoutchouc ayant été enduit d'un peu de céruse délayée dans l'huile de lin dans le but d'assurer une étanchéité parfaite. On fait le vide à la trompe à eau, puis on laisse rentrer de l'hydrogène pur et sec, et ceci à deux ou trois reprises. L'appareil étant rempli d'hydrogène à la pression atmosphérique, on allume le fourneau à gaz sur lequel repose la cornue, et on chauffe très lentement de manière à n'arriver qu'en une heure

(1) A. GUNTZ, *Ann. Ch. Ph.* (8), 1905, t. 4, p. 5.

environ à 400°. En effet, si la température s'élevait plus rapidement, il pourrait y avoir ébullition accompagnée de projections, et le tube par où distille le mercure pourrait s'obstruer. La température convenable étant atteinte, on fait lentement le vide, de façon à faire diminuer la pression d'un centimètre par minute. Dès que le mercure commence à distiller, on cesse de faire le vide. Si l'on a bien opéré, la distillation se fait sous une pression de 50 à 55 cm. de mercure et on évite l'ébullition tumultueuse que produirait un vide plus grand.

On arrête la distillation lorsque le volume de mercure distillé indique que l'on est arrivé à la concentration cherchée. Lorsque l'appareil est refroidi, on le remplit d'acide carbonique pur et sec, on ouvre la cornue et on détache au ciseau l'amalgame compact obtenu.

Dans ces conditions, on prépare facilement et en quantité quelconque des amalgames dont la teneur en strontium est comprise entre 5 et 20 0/0. Les amalgames contenant de 6 à 10 0/0 de strontium obtenus par cette méthode constituent une masse métallique à grain très fin, cassante, assez dure cependant pour qu'il soit nécessaire d'employer le ciseau pour l'extraire de la cornue en fonte. Ils sont peu altérables à l'air. Au-dessus de 20 0/0 de Sr, les produits deviennent poreux, du moins lorsqu'ils sont préparés par cette méthode. Nous avons, la plupart du temps, cherché à obtenir des amalgames contenant de 7 à 8 0/0 de strontium.

Dans une expérience qui avait porté sur 5 kilogr. d'amalgame SrHg^{41} , et où le refroidissement de la cornue avait été très lent, nous avons obtenu un produit homogène, nettement cristallisé dans toute sa masse. Les cristaux, blanc d'argent, dont la dureté, difficile à apprécier, semblait comprise entre 2 et 3, avaient la forme de tables hexagonales. L'analyse effectuée sur des échantillons d'une cinquantaine de grammes, nous a donné comme pour cent de strontium :

	Trouvé.	Calculé pour SrHg^6 .
Sr 0/0.....	6,81	6,82
—	6,80	»
—	6,85	»

La théorie pour SrHg^6 étant 6.82, il semble bien que nous nous soyons trouvé en présence de ce composé.

Pour obtenir des amalgames contenant plus de 20 0/0 de métal alcalino-terreux, on ne saurait employer la méthode que nous venons d'indiquer, étant donnée la difficulté qu'on éprouve à faire le vide dans l'appareil aux températures qu'il devient nécessaire

d'atteindre. On y arrive cependant, et avec la plus grande facilité, en se servant de l'élégante méthode de chauffage électrique préconisée par l'un de nous (1), et en adoptant les précautions employées dans la préparation du baryum (2).

L'amalgame compact à 8 0/0 est placé dans une nacelle en fer, pouvant en contenir de 150 à 200 gr., que l'on chauffe progressivement dans un tube de porcelaine, légèrement incliné, où on fait le vide à la trompe à mercure. On constate que, vers 700°, il se dégage un peu d'hydrogène absorbé par l'amalgame lors de sa concentration dans la cornue en fonte. Ce dégagement est d'ailleurs excessivement faible. On a soin de chauffer assez lentement pour arriver en trois ou quatre heures au rouge sombre. Dans ces conditions, l'amalgame ne fond pas; les fragments perdent du mercure sans changer de forme, et il faut donner un coup de feu pour amener la fusion du produit, fusion qui s'opère entre 900 et 950°.

Le produit étant fondu, on incline lentement le tube de porcelaine jusqu'à ce que le liquide affleure au bord de la nacelle en fer; on laisse refroidir dans le vide, puis on remplit l'appareil d'acide carbonique pur et sec et on retire la nacelle. L'amalgame s'est rassemblé à l'extrémité et se détache facilement.

En opérant ainsi, on obtient des produits compacts, la plupart du temps colorés en jaune d'or par suite de la présence des traces d'azoture, et dont la richesse en strontium dépend du temps pendant lequel on a chauffé l'amalgame avant de le fondre.

Ainsi, en chauffant rapidement de l'amalgame à 8 0/0, de façon à l'amener à 850° en une heure et demie environ, on obtient un produit contenant 41.7 0/0 de strontium; si, dans le même temps, on élève la température jusqu'à 950° l'amalgame contient 45 0/0 de métal alcalino-terreux. D'autre part, si on chauffe lentement, comme il a été dit plus haut, la teneur en strontium s'élève jusqu'à 52 0/0 (théorie pour Sr^5Hg^2 : 52.27 0/0).

Ces amalgames riches, excessivement altérables, présentent déjà un certain nombre de caractères du métal alcalino-terreux. Ils donnent, par exemple, avec l'ammoniac liquide, du strontium ammonium $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$, en laissant comme résidu un amalgame pauvre, contenant 3 0/0 de strontium environ.

On pourrait se demander si, en opérant comme dans le cas du baryum, et en continuant à chauffer l'amalgame après sa fusion,

(1) A. GUNTZ, *Journ. Ch. phys.*, 1903, t. 4, p. 177.

(2) A. GUNTZ, *Ann. Ch. Ph.* (8), 1905, t. 4, p. 5.

on n'arriverait pas à obtenir le strontium par élimination du mercure. Les expériences que nous avons faites dans ce but ont toutes eu un résultat négatif quand nous partions d'amalgame bien pur et exempt d'hydrure. Nous avons constaté que, chauffé jusqu'à 1,000° par exemple, l'amalgame se vaporise presque entièrement. Après refroidissement, on constate qu'il reste dans la nacelle un peu d'amalgame riche ($\text{Sr } 0/0 = 55$ en moyenne); d'un autre côté, le fourreau de tôle de nickel qui entoure la nacelle pour protéger le tube de porcelaine contre l'action des vapeurs de strontium est partiellement recouvert d'une couche épaisse d'un produit à l'aspect métallique. Analysé, ce produit contient 51.1 0/0 de strontium. On voit donc qu'à partir d'une certaine concentration, que nous estimerons à 50 0/0 en moyenne, l'amalgame ne saurait être enrichi par distillation, la température nécessaire pour chasser le mercure étant suffisante pour volatiliser tout le produit qu'on retrouve ensuite tel qu'il était avant la distillation.

Nous avons également eu l'occasion de distiller dans le vide, vers 1,000°, de l'amalgame de strontium préalablement concentré dans l'hydrogène au rouge naissant. Dans ce cas, le résultat de l'expérience est différent. Nous avons constaté que, comme dans les expériences de M. Guntz (1), du strontium métallique pur se déposait en petite quantité sur les parois du tube de nickel. Ce résultat doit évidemment être attribué à la présence, dans l'amalgame, d'hydrure formé lors de la concentration dans l'hydrogène. Cet hydrure, comme l'ont montré les recherches de M. Gautier (2), se dissocie au-dessus de 700° dans le vide; on voit, par suite, comment on a pu, dans certaines conditions, obtenir du strontium en partant de l'amalgame (3).

N° 68. — Sur la préparation et les propriétés du strontium métallique; par MM. A. GUNTZ et G. RÖDERER.

L'existence du strontium, élément dont les combinaisons possèdent des propriétés analogues à celles des composés du calcium et du baryum, a été démontrée, il y a plus d'un siècle, par les recherches de plusieurs savants, dont les premiers en date sont Fourcroy et Vauquelin (4). Depuis cette époque, on a proposé de

(1) A. GUNTZ, *C. R.*, 1902, t. 134, p. 838.

(2) GAUTIER, *C. R.*, 1902, t. 134, p. 1108.

(3) A. GUNTZ, *C. R.*, 1901, t. 133, p. 1209.

(4) FOURCROY et VAUQUELIN. *An. Ch.* (1), 1797, t. 21, p. 276.

nombreux procédés de préparation du strontium, procédés que nous allons rapidement passer en revue.

Expériences de Davy. — Lors de ses expériences classiques sur la décomposition des terres alcalines par l'action du courant électrique, Davy (1) démontra la possibilité d'isoler de la strontiane le métal qui s'y trouve à l'état d'oxyde. Il moulait la strontiane humide, soit seule, soit mélangée avec de l'oxyde de mercure, en forme de petites coupelles; puis il plaçait celles-ci sur une lame de platine communiquant avec le pôle positif d'une forte pile à auge. Un peu de mercure, versé dans la coupelle, communiquait avec le pôle négatif. Dans ces conditions, Davy obtenait un amalgame blanc d'argent dont il expulsait le mercure par calcination dans une cloche courbe en verre.

Procédé Hare. — Hare préparait de l'amalgame de strontium par électrolyse du chlorure en solution saturée, avec cathode en mercure. L'amalgame, distillé dans le vide, fournissait un produit blanc, noircissant à l'air sous l'influence de l'oxydation (2).

Procédé Bunsen. — D'après Bunsen (3), on obtient, par électrolyse d'une solution acide et saturée de chlorure de strontium maintenue à l'ébullition, la formation sur la cathode, constituée par un fil de platine amalgamé, d'un amalgame de strontium qui, réduit par la chaleur dans un courant d'hydrogène, fournit une masse poreuse, noirâtre, contenant des portions dont la cassure a l'aspect brillant et métallique de l'argent.

Les produits obtenus par Davy, Hare et Bunsen étaient vraisemblablement constitués par des amalgames riches en strontium. En effet, les amalgames concentrés, contenant de 20 à 30 0/0 de métal alcalino-terreux, présentent l'aspect et les propriétés des corps décrits par ces auteurs.

Les travaux de l'un de nous (4) ont d'ailleurs montré qu'il est excessivement difficile, sinon impossible, de chasser par distillation les dernières traces de mercure contenues dans l'amalgame, et les expériences qu'il nous a été donné de faire n'ont pu, comme il fallait s'y attendre, que nous confirmer dans cette opinion.

Procédé Matthiessen. — En 1852, Bunsen (1), qui venait d'indiquer la préparation du magnésium par l'électrolyse du chlorure fondu, essaya d'appliquer cette méthode aux chlorures des

(1) H. DAVY. *Ph. T. Roy. Soc.*, 1808, t. 98, p. 333.

(2) HARE. *Journ. prakt. Chem.*, 1840, t. 19, p. 249; *ibid.*, 1841, t. 22, p. 383.

(3) BUNSEN. *Pogg. Ann.*, 1852, t. 91, p. 619.

(4) A. GUNTZ. *C. R.*, 1901, t. 133, p. 1209.

(5) BUNSEN. *Jour. prakt. Chem.*, 1852, t. 58, p. 54; *ibid.*, 1854, t. 62, p. 177.

métaux alcalino-terreux. L'échec de ses tentatives, poursuivies pendant deux ans sans résultat favorable, semble, autant qu'on en peut juger par le bref exposé qu'il fait de ses expériences, dû à ce qu'il élevait par trop la température de l'électrolyte, favorisant ainsi la formation de sous-sels.

Son élève Matthiessen (1), reprenant l'étude du problème, vit ses efforts couronnés de succès. Il électrolysait un mélange de chlorure de strontium et d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque dans un creuset de porcelaine, au centre duquel se trouvait un vase poreux servant de diaphragme, le niveau du mélange fondu étant notablement plus élevé dans le vase poreux que dans le creuset. La cathode, placée dans le vase poreux, consistait en un fil de fer très fin; l'anode était un cylindre en fer entourant le diaphragme. Matthiessen réglait la température durant l'expérience, de façon à obtenir la formation d'une croûte dans le vase poreux, croûte qui protégeait le métal isolé du contact de l'air. Le produit obtenu était jaune foncé.

Procédé Benno Franz. — Benno Franz (2), en 1869, a cherché à obtenir le strontium de la façon suivante : il chauffait, dans un courant d'hydrogène sec, de l'amalgame placé dans un récipient en fer, de la forme d'un creuset de Rose. La température était celle du rouge sombre. Franz obtenait finalement un culot métallique, facile à extraire du creuset, et retenant encore du mercure.

Procédé Frey. — E. Frey, reprenant en grand les expériences de Matthiessen, réussit à préparer, en observant scrupuleusement les précautions indiquées par Bunsen, des globules de strontium pesant de 2 à 4 gr. (3). Il décrit le métal comme ayant la couleur du laiton et étant beaucoup plus oxydable que le calcium. La coloration jaunâtre des produits préparés par Frey et Matthiessen semble due à la présence d'azoture et surtout de siliciure de strontium, provenant des récipients où se faisait l'électrolyse (4).

Expériences de Mallet. — Dans une série d'expériences, J.-W. Mallet (5) a constaté que, lorsqu'on chauffe au fourneau à vent de la strontiane avec de l'aluminium métallique, il y a réduction de l'oxyde et mise en liberté de strontium métallique qu'il lui a été impossible de recueillir.

(1) MATTHIESSEN, *Chem. Soc. Quart. J.*, 1855, t. 8, p. 107.

(2) BENNO FRANZ, *Journ. prakt. Chem.*, 1869, t. 107, p. 253.

(3) E. FREY, *Lieb. Ann.*, 1876, t. 183, p. 367.

(4) SCHUCHARDT, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1879, t. 31, p. 145.

(5) J. W. MALLET, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1877, t. 27, p. 168.

Expériences de Winkler. — Cl. Winkler, au cours de ses recherches sur la réduction des oxydes métalliques par le magnésium en poudre, a étudié l'action de Mg sur SrO (1). Il a obtenu une masse noirâtre, formée d'un mélange intime de magnésie et de strontium, dont il a en vain tenté d'extraire le métal.

Expériences de B. von Lengyel. — Bela von Lengyel a essayé de répéter la préparation du strontium par le procédé de Matthiessen; il la déclare plus délicate que celle du calcium, et ajoute qu'elle réussit rarement (2).

Procédé Guntz. — En 1901, M. Guntz (3), appliquant au strontium la méthode qui lui avait permis de préparer du baryum pur, a obtenu un corps d'aspect métallique, renfermant encore du mercure.

Procédé Borchers et Stockem. — Par l'électrolyse du chlorure de strontium fondu, Borchers et Stockem (4) déclarent avoir obtenu des globules métalliques fondus, pouvant atteindre 10 mm. de diamètre, qui se rassemblent au fond de l'appareil où se fait l'électrolyse.

On ne peut que regretter que ces auteurs n'aient pas donné d'analyse du strontium ainsi obtenu. Il semble toutefois, d'après les renseignements qu'il nous a été donné de recueillir, que, même avec leur élégant procédé, la préparation électrolytique du strontium est assez délicate.

Par l'exposé qui précède, on voit que les savants qui ont cherché à préparer du strontium attribuent à ce métal des propriétés différentes. Comme, d'autre part, ils n'ont publié aucune analyse des produits obtenus, il nous a paru qu'il serait intéressant de reprendre l'étude de la préparation du strontium.

On sait que, chauffé dans le vide, l'hydrure de strontium se dissocie (5). Si, pendant la dissociation, on enlève l'hydrogène au fur et à mesure qu'il se dégage, on conçoit qu'en recevant le métal sur une paroi froide convenablement disposée, il soit possible d'obtenir du strontium pur. C'est d'après ce principe que nous avons préparé le métal qui a servi à nos expériences. Nous allons tout d'abord indiquer comment nous obtenions l'hydrure servant de matière première.

(1) Cl. WINKLER, *Ber.*, 1890, t. **23** (1), p. 125.

(2) B. VON LENGYEL, *Math. Naturw. Ber. Ungarn.*, 1898, t. **14**, p. 180.

(3) A. GUNTZ, *C. R.*, 1901, t. **133**, p. 1209.

(4) BORCHERS et STOCKEM, *Zeitsch. f. Elektroch.*, 1902, t. **3**, p. 759.

(5) A. GUNTZ, *C. R.*, 1902, t. **134**, p. 838. — H. GAUTIER, *C. R.*, 1902, t. **134**, p. 1108.

Préparation de l'hydrure de strontium.

On place dans une nacelle en fer, pouvant en contenir environ 200 gr., de l'amalgame de strontium à 8 0/0 obtenu comme nous l'avons indiqué plus haut. Cet amalgame, compact, ne s'oxyde que fort peu à l'air; l'amalgame plus riche, à 15 0/0 environ, qu'il serait, au premier abord, séduisant d'utiliser, a le grand inconvénient d'être excessivement oxydable par suite de sa porosité et de fournir un hydrure souillé de strontiane qui empêche sa fusion.

La nacelle est placée dans un tube de porcelaine incliné, de 40 mm. de diamètre extérieur, muni à l'intérieur, sur toute la longueur où il est chauffé, d'un fourreau de tôle de nickel le protégeant contre l'action des vapeurs de strontium.

Pour éviter la rupture du tube par suite de l'arrivée sur la portion chauffée de gouttes de mercure condensées dans la partie froide, on place, dans la portion surélevée du tube, une spirale de fil de nickel de 2 mm. de diamètre environ, s'appliquant exactement sur la paroi intérieure. Cette spirale, à laquelle on donne une longueur de 4 ou 5 cm., vient buter contre l'extrémité supérieure de la nacelle. Le mercure froid est arrêté par les spires et se vaporise lentement.

Ces précautions étant prises, on chauffe par le procédé de chauffage électrique (1), graduellement et très lentement, l'amalgame de strontium placé dans la nacelle, tout en maintenant dans l'appareil le vide de la trompe à mercure. On manœuvre le rhéostat placé dans le circuit, de manière à arriver à 700° en quatre heures environ. Dans ces conditions, on constate que l'amalgame perd la plus grande partie de son mercure; toutefois il ne fond pas, et conserve son apparence primitive. On a ainsi un produit excessivement poreux, riche en métal alcalino-terreux, et éminemment propre à la préparation de l'hydrure. La température de 700° étant atteinte, on fait rentrer lentement dans l'appareil de l'hydrogène pur et sec. L'absorption du gaz, d'abord instantanée, se ralentit peu à peu. On remplit l'appareil d'hydrogène à la pression atmosphérique et, lorsque l'absorption a cessé, on élève peu à peu la température. Le mercure est pour ainsi dire déplacé par l'hydrogène, qui est absorbé jusqu'aux environs de 1000°. L'absorption étant terminée, on donne un coup de feu pour obtenir la fusion du produit, fusion que l'on observe par le regard ménagé à l'extré-

(1) A. GUNTZ. *Journ. Ch. phys.*, 1903, t. 4, p. 177.

mité du tube. A ce moment, on incline davantage l'appareil, de façon à rassembler l'hydrure fondu à l'extrémité de la nacelle.

Après refroidissement dans l'hydrogène, on se trouve en présence d'un produit compact, d'un blanc légèrement teinté de gris, et qui, si l'on a bien opéré, est parfaitement exempt de mercure, ce dont nous nous sommes d'ailleurs assuré à plusieurs reprises par l'analyse.

L'hydrure ainsi obtenu présente sur celui qui n'a pas été fondu l'avantage d'une altérabilité beaucoup moins grande, avantage qui compense, et au delà, la perte due à la dissociation partielle provoquée par la température élevée qu'il est nécessaire de réaliser pour obtenir la fusion. On conserve le produit dans l'air sec, en flacons soigneusement bouchés; dans ces conditions il ne s'altère pas.

Préparation du strontium métallique.

L'hydrure de strontium, préparé comme nous venons de l'indiquer, est placé par portions de 10 gr. environ dans un tube en acier de 25 mm. de diamètre et de 10 cm. de long, fermé à une de ses extrémités. Celui-ci est introduit dans un tube de porcelaine, incliné, de 40 mm. de diamètre et de 58 cm. de long, de telle façon qu'il se trouve plus tard au milieu de la zone chauffée, zone qui a une longueur de 25 cm.

Le tube de porcelaine est garni intérieurement d'un fourreau de tôle de nickel pour éviter sa rupture, rupture qui se produirait presque infailliblement sous l'action des vapeurs de strontium; en outre, une spirale de fil de nickel, faisant ressort, empêche le tube d'acier de glisser et de changer de position pendant l'opération.

Le bouchon qui ferme l'ouverture supérieure du tube de porcelaine est traversé par un tube d'acier, de 35 cm. de long et de 8 mm. de diamètre, disposé de telle façon que son extrémité fermée pénètre d'un demi centimètre environ dans le tube contenant l'hydrure, suivant l'axe. Le petit tube est traversé par un courant d'eau froide pendant toute la durée de la dissociation.

L'appareil étant disposé ainsi, on y fait le vide à la trompe à mercure. Le vide une fois atteint, on commence à chauffer, assez rapidement, jusqu'à 600°; à partir du moment où cette température est atteinte, on fait varier la résistance de manière à ne plus chauffer que lentement et progressivement. On constate que vers 675°, comme l'a indiqué M. Gautier (1), l'hydrure commence à se

(1) H. GAUTHIER, *C. R.*, 1902, t. 134, p. 1108.

dissocier. On enlève l'hydrogène au fur et à mesure qu'il se dégage, et, dès que la pression d'hydrogène dépasse 2 cm. on s'aide de la trompe à eau pour obtenir une évacuation plus rapide. On a soin toutefois d'intercaler un joint au mercure entre l'appareil et la trompe, pour éviter toute rentrée de vapeur d'eau.

En une heure, on est arrivé à 1100°; il ne se dégage plus d'hydrogène. On reste à cette température pendant une demi-heure, puis on laisse refroidir lentement l'appareil, tout en continuant à faire le vide à la trompe à mercure. Quand l'appareil est revenu à la température ordinaire, on le remplit d'acide carbonique pur et sec et on sort le métal qui s'est sublimé à l'extrémité du tube froid.

Une petite portion du métal est sublimée sur la tôle de nickel, mais elle ne représente jamais qu'un gramme de produit, à peine, si le tube froid a été convenablement disposé, de telle sorte que le rendement est presque quantitatif.

Le métal ainsi obtenu est très altérable à l'air; il faut le manipuler dans l'acide carbonique sec.

L'analyse de différents échantillons, faite en dosant pondéralement Sr et en mesurant H dégagé, nous a donné les nombres suivants :

Strontium 0/0...	98,97 ; 99,05	Moyenne...	99,01
—	... 98,52 ; 98,67	—	... 98,60

Les impuretés sont constituées par de l'azoture, un peu d'oxyde, et des traces de carbure.

En soumettant ce métal à une distillation dans le vide, on peut l'obtenir encore plus pur; nous avons trouvé pour un échantillon redistillé :

Strontium 0/0...	99,34 ; 99,53	Moyenne...	99,43
------------------	---------------	------------	-------

Propriétés du strontium métallique.

Le strontium est blanc d'argent. Au contact de l'air, il se ternit presque instantanément, devient jaune brun, puis gris, et se transforme très rapidement en strontiane. Lorsqu'il est en poudre très divisée, il s'enflamme spontanément à l'air et brûle en donnant un mélange d'oxyde et d'azoture. Le même phénomène se produit si on en frotte un petit fragment avec un corps dur. Il s'écrase sous le marteau, et a sensiblement la dureté du plomb.

La masse métallique qu'on recueille à l'extrémité du tube froid, dans la dissociation de l'hydruure, est formée de cristaux prismatiques bacillaires, qui rayonnent du centre et viennent s'épanouir

vers la périphérie en forme de choux-fleurs, de façon à donner à la masse un aspect semblable à celui de la marcassite ou pyrite rayonnée.

Fondu dans une nacelle en fer, le strontium y adhère fortement; il attaque le nickel en formant avec lui un alliage que l'eau ne décompose que lentement.

Le métal semble fondre à 800° environ; à 950° il émet des vapeurs en quantité notable.

Traité par l'eau, le strontium donne une solution limpide, en dégageant de l'hydrogène.

Propriétés chimiques. — Dans l'acide azotique fumant, l'attaque du strontium est presque nulle. En ajoutant de l'eau goutte à goutte, on provoque la réaction qui devient bientôt tumultueuse au point que le fragment de métal est entraîné à la surface; la dissolution est alors presque instantanée.

Le strontium, attaqué très lentement par l'acide sulfurique fumant, décompose violemment à froid l'acide monohydraté. Il y a production de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux. Au bout d'un certain temps, l'attaque diminue d'intensité; le métal s'est recouvert d'une couche de sulfate de strontiane.

L'acide acétique cristallisable et l'acide chlorhydrique attaquent violemment le strontium avec dégagement d'hydrogène.

Lorsqu'on chauffe, dans un courant d'oxygène, du strontium placé dans une petite nacelle, on constate que, bien au-dessous de la température du rouge sombre, le métal s'enflamme et brûle avec une flamme rouge presque éblouissante. La chaleur dégagée est suffisante pour faire fondre une partie de la strontiane formée. Contrairement à ce qui se passe dans le cas du lithium, on n'a pas formation de bioxyde.

Au-dessous du rouge sombre, chauffé dans le bioxyde d'azote, le strontium prend feu. La réaction n'est pas aussi vive que dans l'air; le produit obtenu ne contient que des traces d'azote.

Dans l'acide chlorhydrique, vers 500°, le métal devient incandescent. La chaleur dégagée est suffisante pour fondre le métal n'ayant pas encore réagi et le chlorure de strontium formé.

Dans le chlore, à froid, le métal n'est pas attaqué; sa surface reste brillante. Si l'on élève la température, le strontium se ternit peu à peu, et, vers 300°, il brûle avec des étincelles.

Le strontium n'est pas attaqué par le brome à la température

ordinaire, mais il brûle dans sa vapeur vers 400°. La réaction est très vive et fournit un produit fondu.

Dans la vapeur d'iode, il y a combinaison au-dessous du rouge. Le métal devient incandescent, puis brûle avec une flamme éblouissante en donnant de l'iodure fondu.

L'hydrogène sulfuré attaque le strontium au rouge; le métal se ternit, se boursoufle et tombe en poussière, fournissant une poudre grisâtre qui, avec l'acide chlorhydrique, dégage de l'hydrogène sulfuré.

Dans l'oxyde de carbone, au rouge, le strontium s'altère lentement; il devient gris, et se transforme partiellement en carbure et en strontiane.

Le strontium chauffé dans l'acide carbonique devient grisâtre; l'opération prolongée pendant quelques heures au rouge clair donne un produit contenant du carbone, un peu de carbure de strontium et de la strontiane.

La vapeur de soufre attaque le strontium au rouge; il se forme du sulfure.

Chauffé dans la vapeur de phosphore, le strontium s'y combine pour donner un produit brun noir, décomposable par l'eau avec formation d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Vers 450°, le strontium est attaqué par la vapeur d'arsenic; on obtient un composé noirâtre qui décompose l'eau en dégageant de l'hydrogène arsénié, en même temps qu'il se forme une poudre brun foncé.

Trituré avec du mercure dans une atmosphère d'acide carbonique sec, le strontium s'y combine sans incandescence ni dégagement de chaleur bien sensible, pour donner un amalgame pâteux, très oxydable.

L'étain se combine au strontium au rouge. La réaction, violente, se fait avec incandescence et projection d'une partie de l'alliage hors de la nacelle.

Au rouge cerise, le carbone fournit avec le strontium un produit grisâtre, dégageant de l'acétylène au contact de l'eau.

Chauffé à 600° dans l'acétylène, le strontium noircit et se recouvre d'une couche protectrice de carbone. Le métal est inattaqué dans sa partie centrale; il y a formation d'un peu de carbure.

L'éther de pétrole, le toluène, l'essence de térébenthine, etc., lorsqu'ils sont bien secs, n'attaquent pas le strontium. L'alcool absolu le dissout.

Chaleur de formation de la strontiane anhydre à partir des éléments.

M. Thomsen (2), au cours de ses recherches thermo-chimiques, a déjà déterminé la quantité de chaleur fournie par la réaction :



Comme dans le cas des déterminations analogues qu'il a faites pour le calcium, les nombres fournis par M. Thomsen sont sujets à caution par suite du degré d'impureté du métal employé, et à cause de la méthode dont il s'est servi.

Nous avons donc pensé qu'il serait bon, puisque nous avons à notre disposition du strontium pur, de reprendre l'expérience et de mesurer la chaleur d'oxydation du métal.

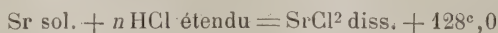
Le strontium, projeté dans l'eau, la décompose avec rapidité ; si les fragments de métal ne sont pas très volumineux, ils s'entourent d'une gaine d'hydrogène et viennent flotter à la surface de l'eau, ce qui rend impossible toute mesure thermo-chimique exacte.

Pour éviter ces inconvénients, nous avons opéré de la façon suivante : un poids connu de strontium pur, placé dans un petit cylindre de fil de platine, à spires serrées, est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique très étendue, de la chaleur spécifique de laquelle on tient compte. Après l'expérience, la solution est analysée, pour contrôler le poids de métal employé. Nous avons ainsi constaté que le métal dont nous nous servions était bien homogène, l'analyse donnant toujours 99,5 comme p. 100 de strontium.

Nous avons obtenu les résultats suivants, en opérant vers 16°,

Poids de strontium employé.	Chaleur dégagée par équivalent.
0,4100	127,5
0,8560	127,0
1,1608	129,5

ce qui donne finalement :



M. Thomsen avait trouvé +117°,05.

La chaleur de formation de la strontiane anhydre à partir des

(1) THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*, 1883, t. 3, p. 252.

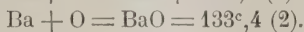
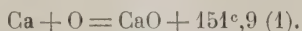
éléments sera donc de 128-117,0 plus grande que celle calculée avec les nombres de Thomsen, soit :

$$131,2 + 11 = 141,2.$$

On aura :



On a, d'autre part :



On voit, par conséquent, que la chaleur d'oxydation du strontium est intermédiaire entre celles du calcium et du baryum, comme le faisaient d'ailleurs prévoir les propriétés chimiques.

N° 69. — Sur quelques difficultés que présente le dosage de l'oxyde de carbone dans les mélanges gazeux, par MM. ARMAND GAUTIER et CLAUSMANN.

L'étude des gaz qui se produisent dès qu'on porte au rouge les roches primitives (3) (granits, porphyres, ophites, etc.) et l'examen qui sera bientôt publié des mécanismes chimiques qui donnent naissance aux gaz volcaniques, nous a conduits à reprendre l'examen des difficultés que présente, en quelques cas, l'analyse de ces mélanges complexes.

Cette note est relative au dosage de l'oxyde de carbone. On sait aujourd'hui le retrouver et le doser lorsqu'il est mélangé à l'air ou à d'autres gaz en très faibles proportions. L'un de nous a montré qu'à la dilution du cent-millième, et aux dilutions encore plus grandes, ce corps est seul oxydé, et jusqu'à sa dernière trace, lorsqu'on le fait passer lentement à 65°-70° sur de l'anhydride iodique dont il met l'iode en liberté (4). Il est facile de doser ensuite cet iode soit en le transformant en iodure de cuivre ou d'argent, soit colorimétriquement. A des dilutions moindres, quand l'oxyde de carbone se trouve à l'exclusion d'autres gaz combustibles, mélangé à l'air aux doses de un millième à un centième, on peut le doser encore assez exactement à l'aide du grisoumètre.

(1) GUNTZ et BASSETT, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 863.

(2) A. GUNTZ, *Ann. Ch. Ph.* (8), 1905, t. 4, p. 17.

(3) A. GAUTIER, *C. R.*, t. 132, p. 58, 189 et 932. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 25, p. 402.

(4) *C. R.*, t. 126; p. 793, 931, 1292 et 871. — *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 22; p. 26 et 73.

Mais le problème se complique quand l'oxyde de carbone est mêlé, en ces proportions ou au delà, de divers gaz, combustibles ou non, tels que l'éthylène, le méthane, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, etc.

Dans les cas où un mélange gazeux contient plusieurs centièmes d'oxyde de carbone, après avoir enlevé l'acide carbonique par la potasse, les gaz non saturés par le brome, l'oxygène, s'il y a lieu, par le pyrogallol, on absorbe généralement l'oxyde de carbone dans le résidu gazeux par agitation avec un excès de chlorure cuivreux en solution chlorhydrique; on lave à l'eau le gaz résiduel; on mesure le volume disparu et l'on continue l'analyse par les méthodes classiques. Mais cette manière de faire est passible d'incertitudes et d'erreurs dont les principales sont : *a*, que le chlorure cuivreux, même employé en excès et à plusieurs reprises, n'absorbe pas la totalité de l'oxyde de carbone; *b*, que l'oxyde de carbone primitif (ou celui qu'a laissé indissous le protochlorure de cuivre), lorsqu'il est étendu d'autres gaz inertes ou combustibles, ou de gaz tonnant, ne brûle pas en entier par explosion à l'eudiomètre, même en présence d'un excès d'oxygène; *c*, que si ce gaz oxyde de carbone est mélangé d'air, ou d'oxygène et d'azote, le pyrogallol, lorsqu'on l'emploie, augmente légèrement la proportion de l'oxyde de carbone présent, tandis que l'azote, toujours faiblement oxydé dans ces conditions, disparaît en partie après l'explosion. Les expériences suivantes montrent la réalité de ces causes d'erreur.

A. *Mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone purs.* — On a fait le mélange suivant :

$$\text{CO} = 38,07; \quad \text{H} = 61,93.$$

Il a été divisé en deux parts α et β . La première α fut traitée par le chlorure cuivreux entièrement incolore; la seconde β par le chlorure cuivreux intentionnellement oxydé et bruni à l'air (1). On lavait dans chaque cas à deux reprises avec le double de la quantité de solution de chlorure cuivreux nécessaire pour absorber la totalité de l'oxyde de carbone; après lavage à l'eau du résidu gazeux, on mesurait par la diminution des volumes : *a*, la quantité de gaz oxyde de carbone disparu; on dosait ensuite, en introdui-

(1) Nous avons pensé que le chlorure cuivreux plus ou moins oxydé à l'air pouvait se réduire par l'oxyde de carbone et donner ainsi un peu d'acide carbonique. Nos expériences démontrent que cette cause d'erreur est nulle ou tout à fait minime. De l'oxyde de carbone laissé plusieurs jours avec un volume d'air connu et du sous-chlorure de cuivre n'a pas donné d'acide carbonique.

sant de l'eau de baryte dans la cloche graduée, le volume *b* d'acide carbonique qui pouvait s'être formé grâce à l'oxydation due au réactif cuivreux. Après enlèvement de la baryte, on ajoutait au gaz résiduel un petit excès d'oxygène et l'on faisait détoner à l'eudiomètre. On mesurait la contraction puis le volume *c*, de CO_2 , répondant à la combustion du volume égal de CO non absorbé primitivement par le chlorure cuivreux. Voici les résultats obtenus :

	α		β	
a. CO enlevé par Cu^2Cl^2	36,45	} Répond à CO total	36,89	} Répond à CO total
b. CO_2 formé par oxydation due à Cu^2Cl^2 oxydé.....	trace		trace	
c. CO_2 répondant à l'oxydation de CO non enlevé par Cu^2Cl^2 ...	1,30		0,97	
H	61,96		61,89	
	99,71		99,75	

On voit donc que l'hydrogène est exact; mais l'oxyde de carbone est en déficit de 0.32 à 0.21 0/0. Ce déficit s'explique par ce fait que le CO qui reste après lavage au protochlorure de cuivre, lorsqu'il n'est mélangé qu'en petite quantité (1.5 à 0.5 0/0) aux gaz combustibles, en particulier à l'hydrogène, ne brûle jamais entièrement, même en présence d'un excès modéré d'oxygène, et *à fortiori* en présence d'un grand excès.

B. *Mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone.* — On fait le mélange :

$$\text{CO} = 7,5 ; \quad \text{H} = 92,5.$$

L'analyse faite dans les mêmes conditions que ci-dessus a donné :

a. CO enlevé par Cu^2Cl^2	6,49	} d'où : CO total
b. CO_2 dû à l'oxydation par le réactif cuivreux	nul	
c. CO_2 , après explosion, répondant à CO non enlevé par Cu^2Cl^2	0,44	
H	92,37	
	99,00	

On voit que le dosage de l'oxyde de carbone est encore plus incorrect dans ce cas; c'est qu'à mesure que la quantité relative de ce gaz diminue dans le mélange, son absorption par Cu^2Cl^2 est plus difficile. Après l'explosion à l'eudiomètre, la quantité de l'oxyde de carbone non oxydée augmente aussi en raison de la

plus grande dilution de cet oxyde résiduel dans l'hydrogène qu'il accompagne et malgré l'excès d'oxygène employé.

C. *Mélange d'oxyde de carbone et d'air.* — On a fait le mélange :

	α vol	β vol
CO	21,02	9,43
Air { Azote.....	62,48	71,59
Oxygène.....	15,50	18,98

Après avoir enlevé l'oxygène par le pyrogallol, et l'oxyde de carbone *a* par deux *agitations successives* avec le chlorure cuivreux acide, puis lavage à l'eau, on détermina : *b* le CO² qui pouvait répondre à l'oxydation due au réactif; et *c*, le CO² répondant à la combustion eudiométrique du CO non enlevé par le chlorure cuivreux. On trouva :

	Cas α		Cas β
<i>a.</i> CO.....	20,35	} d'où CO total 20,35	8,40
<i>b.</i> CO ² (d'oxydation).....	trace		trace
<i>c.</i> CO ² (d'explosion).....	trace		0,23
Azote restant (corrigé du CO produit)	62,77		71,99
Oxygène.....	16,37		18,82
	99,49		99,44

On voit encore ici que, non seulement le CO trouvé est en déficit dans tous les cas (*perte* = 0.67 0/0 dans le cas α et 0.81 0/0 dans le cas β), mais encore que ce déficit augmente à mesure que l'oxyde de carbone est relativement moins abondant, c'est-à-dire plus étendu d'autres gaz.

D'autre part, et comme confirmation, l'azote dosé comme résidu, quoique corrigé du petit volume d'oxyde de carbone qui se formait dans les conditions de notre expérience, est augmenté *en apparence* dans les deux cas, du volume de l'oxyde de carbone résiduel non brûlé à l'eudiomètre.

D. *Mélange d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'un peu d'air.*
— On fait le mélange suivant :

CO.....	32,73
H.....	64,56
Air { Azote.....	2,16
Oxygène.....	0,55

On enlève d'abord l'oxygène par le pyrogallol; on lave ensuite deux fois successivement le mélange gazeux au protochlorure de

cuire puis à l'eau, et l'on opère comme dans le cas précédent. On trouve :

a. CO enlevé par Cu^2Cl^2	31,74	} d'où :
b. CO^2 (par le réactif)	nul	
c. CO^2 du CO non enlevé par Cu^2Cl^2 et brûlé à l'eudiomètre	0,49	
H	65,27	} CO total
Azote	1,94	
Oxygène	0,55	
	99,99	

On voit encore ici que le CO total (*a fortiori* celui qu'enlève le chlorure cuivreux) est trop faible de 0.50 0/0 environ, la partie restant indissoute malgré les deux lavages au chlorure cuivreux (1 0/0 environ) ne brûlant pas complètement à l'eudiomètre. Quant à l'hydrogène, ce gaz étant calculé d'après la contraction observée (après qu'on a tenu compte de celle qui résulte de la combustion d'un demi-centimètre cube de CO comburé), son volume apparent augmente parce qu'une petite quantité de l'oxygène est employée à oxyder un peu d'azote qui disparaît lui-même en partie comme nous l'avons directement constaté.

E. Dans tous ces cas on trouve donc à l'analyse un déficit sensible d'oxyde de carbone dû à la combustion imparfaite, à l'eudiomètre, de la petite quantité d'oxyde de carbone que n'avait pas enlevée le chlorure cuivreux. D'une part, comme on voit, *deux lavages successifs avec ce réactif peuvent encore laisser jusqu'à 1 0/0 de CO dans le gaz total, et il peut en rester de 0.5 à 0.3 0/0 après explosion à l'eudiomètre.*

Les expériences suivantes démontrent ce dernier fait plus explicitement encore.

On prépare le mélange : $\text{CO} = 13.03$; $\text{air} = 86.97$ 0/0.

Ce mélange ne brûle ni à l'eudiomètre, ni directement, quoique la fraction *combustible* + *comburant* représente 20 0/0 de volume total. On ajoute du gaz tonnant dans la proportion de un tiers et l'on fait exploser à l'eudiomètre. On trouve $\text{CO} = 12.90$ au lieu de 13.03. Il y a donc encore ici un léger déficit.

On fait le mélange :

$\text{CO} = 4,09$; $\text{Air} = 95,91$.

On l'additionne de son volume de gaz tonnant, et l'on trouve après explosion à l'eudiomètre :

$\text{CO} = 3,65$ au lieu de 4,09.

On voit encore dans ces deux cas, que malgré l'excès d'oxygène et de gaz tonnant ajoutés, le gaz oxyde de carbone ne brûle qu'imparfaitement à l'eudiomètre et d'autant moins qu'il est plus étendu.

F. Il reste donc établi que les méthodes de dosage de l'oxyde de carbone lorsqu'il est mêlé à d'autres gaz combustibles, soit qu'on emploie le protochlorure de cuivre (même avec les précautions et corrections ci-dessus indiquées), soit qu'on recoure à la méthode de combustion à l'eudiomètre en présence d'un excès modéré d'oxygène, donnent toujours un déficit (1.3 à 0,3 0/0). La perte d'oxyde de carbone par non-combustion à l'eudiomètre est d'autant plus grande que ce gaz est plus étendu et quel que soit l'excès, petit ou grand, d'oxygène.

G. L'expérience suivante est bien propre à montrer la résistance de l'oxyde de carbone à l'oxydation en présence d'autres gaz combustibles, et particulièrement d'hydrogène. On a fait le mélange suivant :

$$\text{CO} = 7,34; \quad \text{Azote} = 73,31; \quad \text{O} = 19,32.$$

A ce mélange on ajoute deux fois le volume d'hydrogène qui peut s'unir à l'oxygène présent, et l'on fait passer l'étincelle. On observe après détonation que l'oxygène a totalement disparu sous forme d'eau, mais *qu'il ne s'est pas fait une trace d'acide carbonique*. Entre ces deux corps combustibles, l'hydrogène et l'oxyde de carbone, et quoique ce dernier brûle déjà à une température plus basse que l'hydrogène, l'oxygène s'est porté *exclusivement* sur le corps dont la combustion produit le plus de chaleur. C'est là une intéressante confirmation de la règle du *travail maximum*.

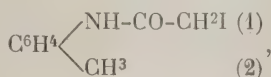
Il suit de ces diverses constatations que dans un mélange d'azote ou d'air et d'oxyde de carbone, ou d'azote et de gaz combustibles divers et d'oxyde de carbone, on ne peut retrouver la totalité de ce dernier gaz soit par explosion en présence d'oxygène, soit par lavage au chlorure cuivreux. *Mais, après ce lavage, ou après explosion à l'eudiomètre, il sera toujours possible de doser l'oxyde de carbone résiduel en faisant circuler les gaz restants, étendus d'air ou non suivant les cas, à travers un tube à anhydride iodique chauffé à 70° qui oxyde jusqu'aux dernières traces d'oxyde de carbone et permet de le doser exactement.*

En finissant, nous ferons remarquer que, lorsque, après lavage à la potasse, au brome et au chlorure cuivreux on pense avoir enlevé des mélanges gazeux habituels la totalité des gaz non saturés, la petite quantité de gaz carbonique qu'on peut trouver ensuite, après

explosion à l'eudiomètre, pourrait faire admettre à tort l'existence dans le mélange primitif, de gaz saturés, tels que l'éthane ou le méthane, alors que l'acide carbonique ainsi produit provient, en réalité, du résidu d'oxyde de carbone qui n'avait pas été totalement enlevé par un lavage soigné et répété au protochlorure de cuivre. Quant à l'azote résiduel, s'il y en a, son volume apparent est augmenté de tout celui de l'oxyde de carbone non combiné et de celui qu'a pu former le pyrogallol, mais il est diminué du volume sensible du gaz azote qui s'oxyde par explosion à l'eudiomètre.

**N° 70. — Action des éthers chloracétiques
sur les dérivés halogéno-magnésiens de l'ortholuidine;
par M. F. BODROUX.**

Le monochloracétate d'éthyle et l'iodacétate d'éthyle réagissent énergiquement sur $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NH-Mg-I}$ ortho. Les complexes formés, après traitement par l'eau, fournissent dans les deux cas le même composé, l'iodacétoluide ortho :



cristallisant dans l'alcool en aiguilles blanches, qui fondent en se décomposant légèrement à 142° .

Dosage d'iode : trouvé, 45.90 et 46.40 ; calculé, 46.18.

L'action du monochloracétate d'éthyle sur $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NH-Mg-Br}$ donne naissance au monochloracétoluide ortho, cristallisant dans l'alcool étendu en aiguilles blanches, fusibles à 110° . En même temps il y a formation, en petite quantité, d'une substance fondant entre 90 et 95° , probablement.

$\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NH-CH}^2\text{-CO-NH-C}^6\text{H}^4\text{-CH}^3$ (Point de fusion indiqué : 91°),

qu'il m'a été impossible de séparer du chloracétoluide qui la souille.

L'orthochloracétoluide est très peu soluble dans l'éther. Mis en contact avec une solution éthérée d'iodure de magnésium anhydre, il réagit sur elle et disparaît rapidement. Après traitement par l'eau, et départ de l'éther, il reste un solide cristallisant dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 142° .

C'est l'iodacétoluide qui a pris naissance par double décomposition :



Dosage d'iode : trouvé, 45.78 ; calculé, 46.18.

Avec le dichloracétate d'éthyle et l'iodure de magnésium orthotoluidine, on obtient un produit cristallisant dans l'alcool étendu en longues aiguilles blanches, fusibles sans décomposition à 132-133°.

Ce composé, le dichloracétoluide ortho, est souillé par une petite quantité d'un produit iodé dont il est très difficile de le débarrasser.

Voici les résultats de quelques dosages de chlore effectués par la méthode de MM. Baubigny et Chavannes.

Nombre de cristallisations du produit.	Cl 0/0 trouvé.
3.....	31,50
5.....	31,62
8.....	31,85
10.....	32,07

calculé pour $\text{CHCl}_2\text{-CO-NH-C}^6\text{H}^4\text{-CH}^3$: Cl 0/0, 32.56.

On obtient, au contraire, très facilement ce produit pur, en faisant agir le dichloracétate d'éthyle sur $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NH-Mg-Br}$.

Le corps obtenu cristallise comme précédemment en aiguilles blanches, mais celles-ci fondent à 134° sans décomposition et se subliment avec la plus grande facilité.

Dosage de chlore : trouvé, 32.52 et 32.70 ; calculé, 32.56.

Avec le trichloracétate d'éthyle et $\text{ClI}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NH-Mg-I}$, il se forme le trichloracétoluide :



qui cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles blanches, fusibles à 96°.

Dosage de chlore : trouvé, 41.80 ; calculé, 42.17.

(Faculté des Sciences de Poitiers.)

N° 71. — Amides et nitriles acétyléniques ; par MM. Ch. MOUREU et I. LAZENNEC.

Depuis 1899, l'un de nous, seul ou en commun avec M. Delange, M. Desmots, ou M. Brachin, a mis en lumière, dans une série de mémoires publiés au *Bulletin* de la Société chimique sur diverses familles de corps à fonction acétylénique, la grande activité chimique de la plupart de ces composés. Comme suite à ces recherches, nous avons entrepris l'étude des amides acétyléniques $\text{R-C}\equiv\text{C-CONH}^2$, et des nitriles acétyléniques $\text{R-C}\equiv\text{C-CN}$.

Nous avons reconnu que ces substances, grâce, sans doute, au voisinage immédiat de la liaison acétylénique et de la fonction amide ou nitrile, se prêtent à des réactions variées, où entrent en jeu tantôt l'un ou l'autre, tantôt l'un et l'autre des deux groupements fonctionnels présents dans la molécule. Nous ferons d'abord connaître, dans ce mémoire préliminaire, la préparation et quelques propriétés générales des corps sur lesquels nous avons opéré.

Amides acétyléniques $R-C\equiv C-CONH^2$.

Nos essais en vue de préparer les amides acétyléniques commodément et en quantité assez notable ont été nombreux et variés. Nous avons adopté finalement la méthode qui consiste à faire agir l'ammoniaque sur les éthers-sels; seule elle nous a fourni sans difficulté, et avec des rendements presque quantitatifs, des produits purs.

Amide amypropiolique $CH^3(CH^2)^4C\equiv C-CONH^2$. — Ce corps a déjà été obtenu par MM. Moureu et Delange en traitant par l'ammoniaque aqueuse le produit brut résultant de l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide amypropiolique (*Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 657).

Pour le préparer, nous mettons en présence, à froid, l'amypropiolate d'éthyle $C^5H^{14}C\equiv C-CO^2C^2H^5$ et 3 à 4 volumes de solution aqueuse d'ammoniaque pure. L'attaque est lente, les deux liquides n'étant pas miscibles. On la favorise par de fréquentes agitations. Au bout de 5 à 6 jours de contact, la presque totalité de l'éther a disparu, et a fait place à un magma d'écailles blanches et brillantes. On filtre et essore à la trompe le mélange; on lave avec un peu d'éther le produit essoré, afin d'éliminer de petites quantités d'éther acétylénique ayant échappé à la réaction, et qui pourront être traitées à nouveau par de l'ammoniaque. L'amide ainsi obtenue est sensiblement pure et peut servir directement pour les expériences.

Après recristallisation dans l'alcool à 95°, elle se présente en feuillets blancs, nacrés, très légers. Le corps fond à 91°. Il est très soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, le chloroforme et le benzène, moins soluble dans l'éther, assez soluble dans l'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide et dans la ligroïne légère.

Amide hexylpropiolique $CH^3-(CH^2)^5-C\equiv C-CONH^2$. — La préparation est analogue à la précédente. On traite l'Hexylpropiolate d'éthyle (1 vol.) $C^6H^{13}C\equiv C-CO^2C^2H^5$ par l'ammoniaque aqueuse (3 vol.). L'attaque n'est complète qu'au bout de 15 à 20 jours. Il est utile de séparer tous les 4 à 5 jours par essorage l'amide pro-

duite. Après cristallisation dans l'éther, elle fond à 92° . Le corps est en feuillets blancs, brillants et légers. Facilement soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique et le chloroforme, il est moins soluble dans l'éther et le benzène; il est assez soluble dans l'eau bouillante et très peu dans l'eau froide et la ligroïne légère (Subst., $0^{\text{gr}}, 2243$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 2055$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 5829$; C 0/0, 70.87; H, 10.17 — Calculé C 0/0, 70.58; H, 9.80 — Subst., $0^{\text{gr}}, 1969$; azote humide 17 cc.; $t = 25^{\circ}$; $H = 760$ mm.; $m = 23^{\text{m}}, 5$; N 0/0 = 9.54; Calculé N 0/0, 9.15).

Amide phénylpropiolique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{CONH}_2$. — On la prépare en faisant agir l'ammoniaque aqueuse (3 vol) sur le phénylpropionate d'éthyle (1 vol.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5$. Après trois jours de contact, si l'on a eu soin d'agiter fréquemment la masse, la réaction est presque intégrale. On essore le produit, et on le lave avec un peu d'alcool à 30° qui élimine des traces d'éther acétylénique demeuré intact.

Le corps fond à 106° . Il se présente en lamelles rectangulaires, brillantes, légères; très soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique et le chloroforme, il se dissout moins facilement dans l'éther et le benzène; il est très peu soluble dans la ligroïne légère et dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante.

L'amide phénylpropiolique avait déjà été préparée par MM. Stockhausen et Gattermann (*D. Ch. G.*, t. 25, p. 3537) en traitant le chlorure de phénylpropiolyle par le carbonate d'ammoniaque. L'amide ainsi obtenue fondait à 99° - 100° ; étant donné ce point de fusion inférieur de 6 degrés à celui que nous avons observé, le produit des chimistes allemands était vraisemblablement impur, et devait contenir du chlore.

Saponification des amides acétyléniques.

La potasse alcoolique saponifie à chaud les amides acétylénique en donnant l'acide correspondant $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$. Celui-ci se transforme ensuite plus ou moins complètement, par hydratation, en acide β cétonique $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}(\text{COOH})_2$, puis en acétone correspondante $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_3$. (Voir Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 29, p. 672).

Action de l'acide sulfurique concentré sur les amides acétyléniques.

Nous avons essayé de fixer 1 mol. d'eau sur la liaison acétylénique par l'intermédiaire de l'acide sulfurique. Les deux amides

de la série grasse se sont comportées, dans ces expériences, d'une manière très différente de celle de l'amide phénylpropiolique.

a) *Action sur l'Amide Phénylpropiolique. Benzoylacétamide* $C^6H^5CO-CH^2-CONH^2$. — A 30 gr. d'acide sulfurique concentré on ajoute 4^{sr},50 d'amide, et on agite le mélange; la dissolution s'effectue peu à peu; elle est complète au bout d'une demi-heure environ. A ce moment, la liqueur, d'une couleur brun rouge, est versée par petites portions dans un excès d'eau glacée. L'eau jaunit, et, après être restée pendant quelques instants limpide, elle laisse déposer un produit cristallisé blanc. Au bout d'un quart d'heure de contact on l'essore, et on le lave à l'eau; le produit, après dessiccation dans le vide sulfurique, pèse 3^{sr},50 et fond à 110-112°. Si on le fait recristalliser dans l'eau bouillante, où il est facilement soluble, alors qu'il l'est très peu dans l'eau froide, le corps obtenu fond à 111-113°.

Ce corps est identique à la Benzoylacétamide $C^6H^5CO-CH^2-CONH^2$ que M. Obreggia a déjà préparée en hydratant la cyanacétophénone $C^6H^5CO-CH^2CN$. (*Annal. Liéb.*, t. 266, p. 332). M. Guareschi a montré que la benzoylacétamide se formait également quand on traite la β -aminocinnamide $C^6H^5(NH^2)C=CH-CONH^2$ par l'eau à l'ébullition. Il indique la température 114°-116° comme point de fusion (*R. Acad. de el-Sciency. Di Torino*, 1904, t. 39). Nous nous sommes assurés que notre produit possédait bien la teneur en azote de la benzoylacétamide (Subst., 0^{sr},2061; Azote humide 16^m,1; $t=25^\circ$; $H=760$ m.; $f=23^m,5$; N 0/0 8.61; calc. 8.58).

Les atomes d'hydrogène du groupe CH^2 , dans la benzoylacétamide, paraissent posséder un certain caractère d'acidité, comme dans les éthers β -cétoniques. Nous avons observé, en effet, comme M. Obreggia (*loc. cit.*), que cette amide β -acétonique donnait avec le chlorure ferrique, en solution alcoolique, une forte coloration rouge.

b). *Action sur les amides amypropiolique et hexylpropiolique.* — Si on met en contact pendant 2 heures, à froid, ces deux amides avec un excès d'acide sulfurique concentré, et qu'on verse ensuite la liqueur dans l'eau glacée, l'amide initiale se retrouve tout entière intacte. Une expérience dans laquelle le contact avec l'acide avait duré 15 heures a donné le même résultat. Si le contact avec l'acide a lieu au bain-marie bouillant, on trouve, après l'action de l'eau, outre l'amide intacte, une certaine proportion de l'acétone correspondante $R-CO-CH^3$, résultant du dédoublement de la molécule par hydratation.

On voit, *en résumé*, que, tandis que l'amide phénylpropiolique a fourni l'amide β -cétonique correspondante, par fixation d'eau sur la liaison acétylénique, les deux amides de la série grasse n'ont pas donné cette réaction normale; ou, tout au moins, si l'amide β -cétonique grasse a pris naissance, elle a été détruite dans la réaction.

Nitriles acétyléniques $R-C\equiv C-CN$.

MM. Moureu et Delange ont obtenu antérieurement le nitrile phénylpropiolique $C^6H^5C\equiv C-CN$ en faisant réagir le cyanogène $CN-CN$ sur le phénylacétylure de sodium $C^6H^5C\equiv C-CNa$ (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 26, p. 99). — Ayant repris l'étude de cette réaction, intéressante par sa simplicité, et tenté de la généraliser, nous n'avons pu réussir à la rendre pratique dans l'application.

Nous préparons très aisément les nitriles acétyléniques en déshydratant, suivant le procédé classique, les amides par l'anhydride phosphorique.

Nitrile amypropiolique $CH^3(CH^2)^4-C\equiv C-CN$. — Dans un ballon bien sec, muni d'un tube latéral, on introduit 20 gr. d'amide amypropiolique soigneusement desséchée et finement pulvérisée, 30 gr. d'anhydride phosphorique, et 10 gr. de sable fin très sec. On mélange intimement le tout en agitant. On bouche soigneusement le ballon, on adapte sa tubulure latérale à un récipient refroidi par un courant d'eau et en relation avec une trompe à vide et on plonge le ballon dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150-160°. Le nitrile ne tarde pas à distiller; on en recueille en moyenne 15 grammes.

C'est une huile incolore, légère, à odeur forte, *sui generis*, qui bout à 80-81° sous 13 mm. et à 194-196° sous la pression normale; $D_4^{13} = 0,8508$; $N_D^{13} = 1,4553$. [Subst., 0^{gr},2261; H^2O , 0^{gr},1930; CO_2 , 0^{gr},6610; H 0/0, 9.48; C 0/0, 79.73 — calculé H 0/0, 9.09; C 0/0, 79.33. — Subst., 0^{gr},2041; azote humide 20^{cc},6; $t = 24^\circ$; $H = 762$ mm.; $f = 22^{mm}$,1; N 0/0, 11.30 — calculé N 0/0, 11/57].

Nitrile hexylpropiolique $CH^3-(CH^2)^5-C\equiv C-CN$. — On opère comme dans le cas précédent — 15 gr. d'amide hexylpropiolique ont fourni 10 gr. de nitrile. C'est une huile légère, incolore, à odeur spéciale, qui distille à 95-96° sous 13 mm., et à 212-213° sous la pression normale; $D_4^{14.4} = 0,8493$ $N_D^{14.4} = 1,45637$. [Subst., 0^{gr},1712; H^2O , 0^{gr},1435; CO_2 , 0^{gr},5030; H 0/0, 9.31; C , 80.12 — calculé, H 0/0, 9.62; C , 80/0 — subst., 0^{gr},1748; azote humide, 16^{cc},3; $t = 25^\circ$; $H = 761$ mm.; $f = 23^{mm}$,5; N 0/0, 10.37; calculé, N 0/0, 10.37].

Nitrile phénylpropiolique $C^6H^5C \equiv C-CN$. — Le mode opératoire que nous avons suivi est le même que pour les deux nitriles précédentes. 15 gr. d'amide phénylpropiolique ont donné 8^{gr},50 de nitrile.

Ce corps possède une odeur extrêmement forte et sa vapeur irrite violemment les yeux. A l'état pur, il se présente en longs prismes aplatis, qui fondent à 41° (le point de fusion indiqué par MM. Moureu et Delange était 38°); il distille à 105-106° sous 13 mm. et à 228-229° sous la pression normale; $D_4^{41,5} = 1,0046$ $N_D^{41,5} = 1,58535$.

Saponification des nitriles acétyléniques.

La potasse alcoolique agit énergiquement sur les nitriles acétyléniques. Outre l'acide acétylénique provenant de la saponification, et ses produits d'hydratation et de dédoublement (voir Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 29, p. 672), on observe la formation de composés résultant de l'addition d'alcool au nitrile, tel le corps $C^6H^5 - C(OC^2H^5) \equiv CH-CN$, qui provient de l'action de la potasse alcoolique sur le nitrile phénylpropiolique. Ces composés oxyalcoylés seront décrits dans le mémoire suivant.

Action de l'acide sulfurique concentré sur les nitriles acétyléniques.

Nous ayons essayé d'hydrater le nitrile acétylénique $R-C \equiv C-CN$, au moyen de l'acide sulfurique concentré; l'hydratation pouvait, *à priori*, porter sur l'un ou l'autre, ou, à la fois, sur l'un et l'autre des deux groupements fonctionnels. Dans les conditions de nos expériences, la fonction nitrile a seule été attaquée chez les deux nitriles de la série grasse, et transformée en fonction amide; dans le nitrile phénylpropiolique, au contraire, les deux groupements ont fixé 1 mol. d'eau, et on a obtenu d'emblée de la benzoylacétamide $C^6H^5-CO-CH^2-CONH^2$.

Action sur les nitriles amylpropiolique et hexylpropiolique. — On met en contact, à froid, une partie de nitrile $R-C \equiv C-CN$ avec 10 parties d'acide sulfurique concentré. Au bout de 10 jours, la liqueur, complètement limpide, est versée peu à peu dans 200^{cc} d'eau glacée. Il se produit, aussitôt, un précipité blanc d'aspect nettement cristallin. On agite le tout à l'éther, et, après avoir lavé à l'eau la solution étherée, on évapore le dissolvant. Le résidu, purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool méthylique et d'eau, possède tous les caractères de l'amide $R-C \equiv C-CONH^2$.

Action sur le nitrile phénylpropiolique. — Si on met le nitrile à froid, en présence d'un excès (6 à 10 parties) d'acide sulfurique concentré pendant une heure, et qu'on verse la liqueur limpide dans un excès d'eau glacée, il se précipite un produit floconneux, fusible à 38-40° qui n'est autre que le nitrile lui-même.

Si, au contraire, on prolonge le contact du nitrile et de l'acide pendant 20 heures, et qu'on verse la liqueur, colorée en brun rouge, sur l'eau glacée, il se précipite un produit cristallisé blanc, qui, après essorage et recristallisation dans l'eau bouillante, se présente en belles aiguilles fusibles à 112-113°, et possède tous les caractères de la benzoylacétamide $C^6H^5CO-CH^2CONH^2$.

Il s'est formé, en outre, dans l'opération, une certaine dose d'acétophénone $C^6H^5CO-CH^3$, qui a été séparée par entraînement à la vapeur d'eau et caractérisée par son point d'ébullition.

Observations générales.

On a remarqué, dans ce qui précède, l'inégalité manifeste d'action de l'acide sulfurique sur les amides et les nitriles acétyléniques, suivant qu'ils appartiennent à la série grasse ou à la série aromatique. Cette différence si marquée est à rapprocher des observations analogues qui ont été faites par MM. Moureu et Delange dans le cas des acides et des éthers-sels acétyléniques (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 29, p. 666).

La réfraction moléculaire et la dispersion moléculaire des amides et des nitriles acétyléniques présente des exaltations plus ou moins fortes. Nous nous bornerons à rappeler ce fait, que l'un de nous a relaté tout dernièrement dans un travail d'ensemble sur la réfraction des composés acétyléniques (Ch. Moureu, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 35, p. 35; *Annal. Chim.-Phys.*, avril 1906).

N° 72. — Condensation des nitriles acétyléniques avec les alcools. — Méthode générale de synthèse de nitriles acryliques- β -oxyalcoylés- β -substitués; par MM. Ch. MOUREU et I. LAZENNEC.

a) Lorsque l'on met un nitrile acétylénique $R-C\equiv C-CN$ en contact avec une solution de méthylate ou d'éthylate de sodium (1 mol.) dans l'alcool correspondant, une vive réaction se déclare presque aussitôt, qui se manifeste par un dégagement notable de chaleur, pouvant aller jusqu'à provoquer l'ébullition de la liqueur. Si, après avoir chauffé le mélange à reflux pendant une ou deux

heures, on le laisse refroidir, et qu'ensuite on le verse peu à peu dans un excès d'eau glacée, il se précipite une huile à peine colorée, qui, d'après sa composition élémentaire et l'étude de ses réactions, est constituée par un mélange, en proportions variables suivant les conditions, du nitrile acrylique- β -oxyalcoylé $R-C(OR')=CH-CN$, et du nitrile β -acétalique $R-C(OR')^2-CH^2-CN$, lesquels résultent de la fixation de une ou deux molécules alcooliques $R'OH$ sur la liaison acétylénique du nitrile. Le nitrile phénylpropiolique $C^6H^5C\equiv C-CN$ et le méthylate de sodium, par exemple, fournissent ainsi un liquide distillant vers 165° sous 20 mm, qui est formé d'un mélange du nitrile β -phényl- β -méthoxyacrylique (β -méthoxycinnamique) $C^6H^5-C(OCH^3)=CH-CN$, et du diméthylacétal de la cyanacétophénone $C^6H^5-C(OCH^3)^2-CH^2-CN$, la cyanacétophénone étant $C^6H^5-CO-CH^2-CN$.

Il est extrêmement difficile de séparer complètement, par rectification, les deux composés qui ont simultanément pris naissance, en raison du faible écart de leurs points d'ébullition. Nos essais effectués au moyen de l'anhydride acétique à chaud, en vue de soustraire 1 mol. d'alcool $R'OH$ au nitrile acétalique mélangé au nitrile éthylénique- β -oxyalcoylé, et d'obtenir ainsi ce dernier à l'état pur, n'ont pas abouti, en général, à des résultats nets. Nous devons ajouter enfin que, malgré de nombreux tâtonnements, nous n'avons pas réussi, dans l'action de l'alcool sodé sur le nitrile acétylénique, soit à limiter la réaction à la phase éther éthylénique oxyalcoylé, soit à la pousser en totalité jusqu'à la phase nitrile acétalique.

b) Nous avons trouvé, au contraire, dans l'emploi des solutions alcooliques de potasse caustique, agissant sans doute par l'alcool potassé qu'elles doivent renfermer, un moyen sûr d'obtenir exclusivement les nitriles éthyléniques- β -oxyalcoylés. Cette circonstance heureuse nous avait déjà été révélée par les essais de saponification des nitriles acétyléniques à l'aide de la potasse alcoolique, au cours desquels nous avons remarqué que toujours une partie du nitrile traité fixait une molécule d'alcool.

Il convient d'employer, en général, pour 1 mol. de nitrile, une solution de 2 mol. de potasse fondue dans 8 à 15 part. d'alcool. La réaction est le plus souvent énergique, et il convient d'ajouter peu à peu le nitrile à la liqueur potassique; on achève la réaction en chauffant la liqueur à reflux pendant quelques heures; après refroidissement, on verse le tout dans l'eau glacée, on extrait l'huile précipitée à l'éther, et on rectifie le produit par distillation.

D'une manière générale, dans l'action de la potasse fondue en

solution dans les alcools sur les nitriles acétyléniques, la réaction principale est la fixation d'alcool avec formation du nitrile acrylique- β -oxyalcoylé. Mais, en outre, on observe toujours la production d'une certaine dose d'ammoniaque, indice d'une saponification partielle du nitrile acétylénique ou du nitrile oxyalcoylé.

On verra dans ce qui suit que la composition élémentaire des produits obtenus répond d'une manière très satisfaisante à leurs formules respectives. Comme cependant ils distillent, en général, sur plusieurs degrés, il est possible que chacun d'eux soit un mélange de deux isomères stéréo-chimiques.

Condensation de l'alcool méthylique avec le nitrile amypropiolique $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{-C}\equiv\text{C-CN}$. *Nitrile β -amyl- β -méthoxyacrylique* $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{-C(OCH}^3\text{)=CH-CN}$.

On a traité 6^{gr},05 de nitrile par une solution de 5^{gr},60 de potasse fondue dans 83 cc. d'alcool méthylique. La réaction se déclare immédiatement et est très vive. On chauffe pendant 2 heures le mélange à l'ébullition; il se dégage de petites quantités d'ammoniaque, et la liqueur se colore en brun foncé. Après refroidissement, on la verse peu à peu dans 20 cc. d'eau glacée; on agite le tout à l'éther, on lave la liqueur éthérée, on la dessèche sur le sulfate de soude anhydre, et, après avoir évaporé le solvant, on rectifie le résidu par distillation.

On obtient ainsi 6^{gr},50 de produit passant, à la deuxième distillation, à 125-131° sous 15 mm.; $D_0^{23}=0,9124$. (Subst., 0^{gr},2249; H^2O , 0^{gr},2045; CO^2 , 0^{gr},5803; H 0/0, 10.10; C, 70.37 — calculé : H 0/0, 9.80; C, 70.59.)

Bien que le produit distille sur plusieurs degrés, les diverses portions donnent à l'analyse les mêmes résultats. [Subst. (port. recueillie au milieu de la distillation), 0^{gr},1977; H^2O , 0^{gr},1764; CO^2 , 0^{gr},5098; H 0/0, 9.91; C, 70.33.]

Condensation de l'alcool éthylique avec le nitrile amypropiolique $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{C}\equiv\text{C-CN}$.

Nitrile β -amyl- β -éthoxyacrylique $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{-C(OC}^2\text{H}^5\text{)=CH-CN}$.

On a traité 12^{gr},10 de nitrile par une solution de 11^{gr},20 de potasse dans 108 cc. d'alcool; le mélange a été maintenu à l'ébullition pendant 6 heures; il devient finalement rouge foncé; on termine l'opération comme dans le cas précédent. On obtient 9 gr. de produit brut; par rectification, on isole 6 gr. de produit passant 135-137° sous 11 mm.; $D_0^{23}=0^{\text{gr}},8938$. (Subst., 0^{gr}.2060; H^2O ,

0^{gr},1925; CO², 0^{gr},5459; H 0/0, 10.38; C, 72,27 — calculé : H 0/0, 10.18; C, 71.85. Subst., 0^{gr},2070; azote humide 16^{cc},1; $t=25^{\circ}$; H = 758 mm.; $f=23^{\text{mm}}$,5; N 0/0, 8.60 — calculé : N 0/0, 8.38).

Condensation de l'alcool méthylique

avec le nitrile hexylpropiolique $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^5\text{-C}\equiv\text{C-CN}$.

Nitrile β -hexyl- β -méthoxyacrylique $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^5\text{-C(OCH}_3\text{)=CH-CN}$.

En traitant 6^{gr},75 de nitrile acétylénique par une solution de 5^{gr},60 de potasse fondue dans 83 cc. d'alcool méthylique (2 heures à reflux, liqueur finalement brune), on a obtenu 9 gr. de produit brut; par rectification, on a isolé 6^{gr},50 de produit passant à 138-142° sous 14 mm.; $D_0^{23}=0,9082$. (Subst., 0^{gr},2356; H²O, 0^{gr},2170; CO², 0^{gr},6222; H 0/0, 10.23; C, 72,02 — calculé H 0/0, 10.18; C, 71.85.)

Condensation de l'alcool éthylique

avec le nitrile hexylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{C}\equiv\text{C-CN}$.

Nitrile β -hexyl- β -éthoxyacrylique $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{-C(OC}^2\text{H}_5\text{)=CH-CN}$.

13^{gr},50 de nitrile acétylénique, traités par une solution de 11^{gr},20 de potasse dans 108 cc. d'alcool (ébullition à reflux 6 heures, finalement liqueur brun rouge), ont donné 8^{gr},50 d'une huile brune dont on a isolé, par rectification, 7^{gr},50 passant 141-143°, sous 14 mm.; $D_0^{23}=0,8886$. (Subst., 0^{gr},2277; H²O, 0^{gr},2114; CO², 0^{gr},6091; H 0/0, 10.31; C, 72.96 — calculé : H 0/0, 10.49; C, 72.93. Subst., 0^{gr},1659; azote humide 11^{cc},7; $t=25^{\circ}$; H = 758 mm.; $f=23^{\text{mm}}$,5; N 0/0, 7.80 — calculé : N 0/0, 7.73.)

Condensation de l'alcool méthylique

avec le nitrile phénylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^5\text{C}\equiv\text{C-CN}$.

Nitrile β -phényl- β -méthoxyacrylique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C(OCH}_3\text{)=CH-CN}$.

A une solution de 5^{gr},60 de potasse dans 83 cc. d'alcool méthylique, on a ajouté peu à peu 6^{gr},35 de nitrile acétylénique dissous dans 5 gr. d'alcool méthylique. L'attaque est violente, on chauffe une heure et demie à reflux; la liqueur est finalement rougeâtre. L'opération est terminée comme à l'ordinaire.

On recueille 9 gr. d'une huile brunâtre; par rectification, on isole 6,50 de produit distillant à 159-166° sous 14 mm.; $D_0^{23}=1,082$. (Subst., 0^{gr},2025; H²O, 0^{gr},1057; CO², 0^{gr},5620; H 0/0, 5.79; C, 75.70 — calculé : H 0/0, 5.66; C, 75.47. Subst., 0^{gr},1971; azote humide 15^{cc},6; $t=24^{\circ}$; H = 760 mm.; $f=22^{\text{mm}}$,1; N 0/0, 8.83 — calculé : N 0/0, 8.80.)

Condensation de l'alcool éthylique
avec le nitrile phénylpropiolique $C^6H^5C \equiv C-CN$,
Nitrile β -phényl- β -éthoxyacrylique $C^6H^5-C(OC^2H^5)=CH-CN$.

Dans une solution de 5^{gr},60 de potasse dans 54 cc. d'alcool, on ajoute peu à peu 6^{gr},35 de nitrile acétylénique dissous dans 5 gr. d'alcool absolu. La réaction est très énergique; on chauffe une heure à l'ébullition à reflux; la liqueur est colorée finalement en brun rouge. On termine l'opération comme d'habitude.

Par rectification, on isole 5 gr. de produit distillant à 166-173° sous 12 mm.; $D_0^{23} = 1,049$. (Subst., 0^{gr},2199; H²O, 0^{gr},1310; CO², 0,6140; H 0/0, 6,61; C, 76.15 — calculé : H 0/0, 6.35; C, 76.30.)

Condensation de l'alcool propylique
avec le nitrile phénylpropiolique $C^6H^5-C \equiv C-CN$.
Nitrile β -phényl- β -propoxyacrylique $C^6H^5-C(OC^3H^7)=CH-CN$.

A une solution de 5^{gr},60 de potasse dans 45 cc. d'alcool propylique C^3H^7O , on a ajouté peu à peu 6^{gr},35 de nitrile acétylénique dissous dans 10 cc. d'alcool propylique. La réaction est très violente; la liqueur se colore en brun foncé; on chauffe 1 heure à reflux, et on termine l'opération à la manière ordinaire.

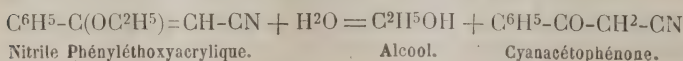
On obtient 2^{gr},50 d'une huile incolore, distillant à 184-190° sous 22 mm.; $D_0^{18} = 1,030$. (Subst., 0^{gr},1732; H²O, 0^{gr},1115; CO², 0^{gr},49; H 0/0, 7.15; C, 77.16 — calculé : H 0/0, 6.95; C, 77.00.)

Hydrolyse et constitution.

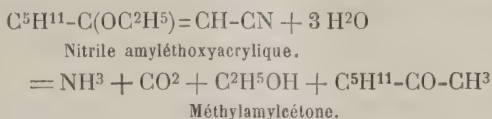
L'hydrolyse des nitriles acryliques oxyalcoylés que nous avons obtenus permet d'établir nettement leur constitution.

a) Si l'on chauffe au bain-marie bouillant, pendant quelques heures, un des nitriles oxyalcoylés aromatiques (obtenus à partir du nitrile phénylpropiolique) avec de l'acide sulfurique étendu (1 à 5 0/0), ils se dédoublent par hydratation avec formation de cyanacétophénone, qui fond à 80-81°, et qui est identique au corps déjà préparé par M. Haller en dédoublant par hydratation l'éther-benzoylcyanacétique (*Bull. Soc. chim.*, t. 45, p. 271). (Subst., 0^{gr},1492; azote humide 12^{cc},8; $t = 17^\circ$; $H = 755$ mm.; $f = 14^{mm},4$; N 0/0, 9.83 — calculé : N 0/0, 9.65.)

L'équation suivante rend compte de la réaction :



b) L'hydrolyse des composés de la série grasse est beaucoup plus difficile à réaliser. Le nitrile amyléthoxyacrylique est à peine attaqué au bain-marie bouillant par l'acide sulfurique à 10 0/0. L'action de l'acide à 20 0/0 est encore très lente. Avec l'acide à 50 0/0 le nitrile s'est trouvé complètement décomposé après 3 heures de chauffe au bain-marie bouillant; mais il n'a pas été possible d'isoler le nitrile β -cétonique correspondant; on a retrouvé de la méthylamylcétone, produit de dédoublement qui a pris naissance d'après l'équation.



La méthylamylcétone a été caractérisée par son odeur, son point d'ébullition, et le point de fusion de sa semi-carbazone (122-123°).

En principe, l'hydrolyse des nitriles acryliques- β -oxyalcoylés doit constituer une méthode régulière d'obtention des nitriles β -cétoniques; nous nous réservons l'étude de cette question.

Nous ferons remarquer, en terminant, que ces recherches sont à rapprocher des faits analogues qui ont été observés dernièrement par l'un de nous, dans l'étude des alcools sodés sur les éthers-sels acétyléniques $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}^2-\text{R}'$ (*Ch. Moureu, Bull. Soc. chim.*, 1904).

N° 73. — Condensation des nitriles acétyléniques avec les phénols. — Méthode générale de synthèse de nitriles acryliques- β -oxyphénolés- β -substitués; par MM. Ch. MOUREU et I. LAZENNEC.

Les recherches que nous avons exposées dans le mémoire précédent ont établi que les nitriles acétyléniques $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ pouvaient être condensés avec les alcools, en donnant des nitriles oxyalcoylés acryliques, qui résultent de la fixation d'alcool sur la liaison acétylénique. Nous avons reconnu que les phénols peuvent fournir avec les mêmes nitriles des composés d'addition analogues.

Nous démontrerons plus loin que, dans les composés qui prennent ainsi naissance, une molécule $\text{R}'\text{OH}$ se trouve fixée sur la liaison acétylénique des nitriles traités, de telle sorte que le résidu oxyphénolé OR' occupe la position β par rapport à la fonction

brune; à la rectification, on a obtenu 5^{gr},50 de produit passant à 195-196 sous 15 mm.; $D_0^{23} = 0,9707$. Le corps reste liquide à -23° . (Subst., 0^{gr},2154; H²O, 0^{gr},1640; CO², 0^{gr},6230; H 0/0, 8.45; C, 78.88. Subst., 0^{gr},2030; azote humide 11^{cc},2; $t = 24^\circ$; H = 760 mm.; $f = 22^{\text{mm}}$,1; azote 0/0 = 6.15 — calculé : H 0/0, 8.64; C, 79.01; N, 5.76.)

*Condensation du phénol avec le nitrile
phénylpropiolique $C^6H^5C \equiv C-CN$.*

Nitrile β -phényl- β -phénoxyacrylique $C^6H^5-C(OC^6H^5)=CH-CN$.

On a mis en œuvre 6^{gr},35 de nitrile acétylénique, 1^{gr},15 de sodium et 50 gr. de phénol C^6H^5OH . On a obtenu, comme rendement brut, 7 gr. d'une masse cristallisée brune, et, après recristallisation dans l'alcool méthylique, 5 gr. d'un produit blanc cristallisé en lamelles.

Le corps fond à $85-86^\circ$. Il est facilement soluble dans l'éther, l'acétone, le benzène, le chloroforme; moins soluble dans l'alcool et l'alcool méthylique; peu soluble à froid, assez à chaud, dans la ligroïne (Eb. 70-80°). (Subst., 0^{gr},1962; H²O, 0^{gr},0822; CO², 0^{gr},5898; H 0/0, 4.65; C, 81.98. Subst., 0^{gr},2057; azote humide 12^{cc}; $t = 25^\circ$; H = 761 mm.; $m = 23.5$; N 0/0, 6.49 — calculé : H 0/0, 4.97; C, 81.44; N, 6.33.)

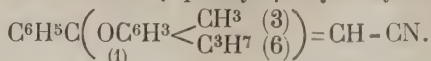
*Condensation de l'orthocrésol avec le nitrile phénylpropiolique
 $C^6H^5C \equiv C-CN$. Nitrile β -phényl- β -orthocrésoxyacrylique
 $C^6H^5-C(OC^6H^4-CH^3)=CH-CN$.*

(1) (2)

Nous avons mis en œuvre 6^{gr},35 de nitrile acétylénique, 1^{gr},15 de sodium et 50 gr. d'orthocrésol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^3 & (1) \\ OH & (2) \end{smallmatrix}$. On obtient 8^{gr},50 d'un produit cristallisé blanc, lequel, après recristallisation dans l'alcool méthylique, fond à $104-105^\circ$. Le corps se présente au microscope en gros prismes.

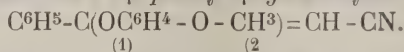
Il est facilement soluble dans l'acétone, le benzène, le chloroforme; moins soluble dans l'éther, l'alcool, l'alcool méthylique, peu soluble à froid, assez soluble à chaud dans la ligroïne (Eb. 70-80). (Subst., 0^{gr},2239; H²O, 0^{gr},1159; CO², 0^{gr},6740; H 0/0, 5.75; C, 82.06. Subst., 0^{gr},2640; azote humide 14^{cc},5; $t = 25^\circ$; H = 761 mm.; $f = 23^{\text{mm}}$,5; N 0/0, 6.11 — calculé : H 0/0, 5.53; C, 81.70; N, 5.95.)

Condensation du thymol avec le nitrile phénylpropiolique
 $C^6H^5C \equiv C - CN$. Nitrile β -phényl- β -thymoxyacrylique



Avec 6^{gr},35 de nitrile acétylénique, 1^{gr},15 de sodium, et 50 gr. de thymol $C^6H^3 \begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}^3 \\ \text{C}^3H^7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (1) \\ (3) \\ (6) \end{pmatrix}$, on a obtenu 5 gr. d'une huile incolore passant à 226-229° sous 11 mm.; $D_0^{23} = 1,054$. Le corps reste liquide à -23°. (Subst., 0^{gr},2443 et 0,2754; H^2O , 0^{gr},1441 et 0^{gr},1826; CO^2 , 0^{gr},7343 et 0^{gr},8284; H 0/0, 6.55 et 7.36; C, 81.97 et 82.03 — calculé : H 0/0, 6.85; C, 82.31.)

Condensation du gaïacol avec le nitrile phénylpropiolique
 $C^6H^5C \equiv C - CN$. Nitrile β -phényl- β -gaïacoxyaacrylique

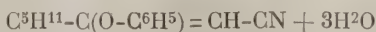


Avec 6^{gr},35 de nitrile acétylénique, 1^{gr},15 de sodium et 50 gr. de gaïacol, on a obtenu, comme rendement brut, 8^{gr},50 d'une huile colorée en brun foncé, qui se solidifie lentement. Après essorage sur plaques poreuses et recristallisation dans l'alcool méthylique, le produit se présente au microscope en feuillets grisâtres fusibles à 90-91°. Il est facilement soluble dans l'éther, le benzène, l'acétone, le chloroforme, moins soluble dans l'alcool et l'alcool méthylique, très peu soluble dans la ligroïne (Eb. 30-60°). (Subst., 0^{gr},2122 et 0^{gr},2032; H^2O , 0^{gr},1046 et 0^{gr},0975; CO^2 , 0^{gr},5972 et 0^{gr},5725; H 0/0, 5.47 et 5.32; C, 76.75 et 76.83 — calculé : H 0/0, 5.17; C, 76.49.)

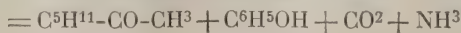
Hydrolyse et constitution.

L'hydrolyse permet d'établir la constitution des composés que nous venons de décrire :

a) L'attaque des corps de la série grasse par les acides étendus est des plus lentes. Avec l'acide à 2 0/0 et à 25 0/0, le nitrile amyphénoxyacrylique a été retrouvé intact après deux heures de chauffe au bain-marie bouillant. En traitant le même composé dans les mêmes conditions avec de l'acide à 50 0/0, nous avons observé la formation de méthylamycétone, $C^5H^{11} - CO - CH^3$ et de phénol, conformément à l'équation suivante :



Nitrile β -amyl- β -phénoxyacrylique.



Méthylamycétone.

Phénol.

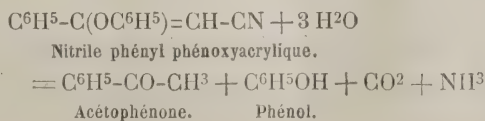
b) Nous avons chauffé à reflux 5 gr. de nitrile phénylphénoxyacrylique $C^6H^5C(OC^6H^5)=CH-CN$ avec une solution de 2^{gr},40 de potasse dans 25 cc. d'alcool à 90°. Après douze heures d'ébullition, on verse la liqueur froide dans 10 cc. d'eau, et on agite le tout à l'éther; on sèche la liqueur éthérée, et, le dissolvant ayant été évaporé, on distille le résidu. Celui-ci passe à 169-172° sous 13mm; l'huile incolore ainsi obtenue possède les caractères et la composition du nitrile β -phényl- β -éthoxyacrylique $C^6H^5-C(OC^2H^5)=CH-CN$. (Subst., 0^{gr},2678; H²O, 0^{gr},1680; CO², 0^{gr},7522; H 0/0, 6.97; C, 76.60 — calculé : H 0/0, 6.35; C, 76.30.)

On voit que l'alcool s'est substitué, en partie du moins, au phénol dans le nitrile oxyphénolé, lors du traitement par la potasse alcoolique. C'est là un fait singulier, qui n'a pas laissé de nous surprendre. Comme la constitution du nitrile éthoxylé a été établie dans le mémoire précédent, cette réaction de substitution fixe clairement, du même coup, la constitution du nitrile phénoxylé lui-même.

D'autre part, la liqueur aqueuse alcaline d'où l'on a éliminé le nitrile éthoxylé par l'éther est acidulée par l'acide sulfurique. Il se précipite une huile brune où apparaissent lentement des cristaux; après vingt-quatre heures on essore. Le produit cristallisé ainsi séparé (0^{gr},30) exhale une forte odeur aromatique, fond à 104-109°; vers 140-150°, il se décompose avec dégagement de gaz carbonique; le peu de matière que nous avons à notre disposition nous a empêché d'étudier plus complètement ce produit, qui renferme sans doute de l'acide éthoxylé et de l'acide phénoxylé, et peut-être même de l'acide benzoylacétique.

Quant à l'huile d'essorage (3 gr.), elle distille, après dessiccation et évaporation de sa solution éthérée, entre 180 et 220°; elle est constituée par un mélange d'acétophénone et de phénol. Ces deux corps ont été séparés par la soude étendue. On a identifié l'acétophénone par son odeur et par les caractères de sa semi-carbazone, et le phénol par son odeur et la coloration bleu violette qu'il donne avec le chlorure ferrique.

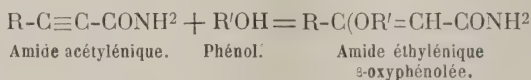
La formation de phénol et d'acétophénone est une nouvelle preuve de la constitution du nitrile phénylphénoxyacrylique. L'équation suivante rend compte de la réaction globale de dédoublement :



N° 74. — Condensation des amides acétyléniques avec les phénols. Méthode générale de synthèse d'amides acryliques- β -substituées- β -oxyphénolées; par MM. Ch. MOUREU et I. LAZENNEC.

Nous avons montré, dans les mémoires précédents, que les nitriles acétyléniques pouvaient être condensés avec les alcools et les phénols, avec formation de produits d'addition résultant de la fixation de molécules alcooliques ou phénoliques sur la liaison acétylénique. Les amides acétyléniques $R-C\equiv C-CONH^2$ sont susceptibles de donner des produits de condensation analogues.

Nous décrirons, dans ce mémoire, les résultats de nos expériences avec les phénols. Il sera démontré plus loin que, dans les composés formés, une molécule phénolique $R'-OH$ se trouve fixée sur la liaison acétylénique des amides traitées, de telle sorte que le résidu oxyphénolé OR' occupe la position β par rapport à la fonction amide :



D'une manière générale, voici le mode opératoire que nous avons suivi :

On dissout à chaud du sodium (1 at.) dans un excès de phénol employé, et à cette liqueur, chauffée vers 130° , on ajoute l'amide (1 mol.), dissoute dans un peu de phénol chaud; la masse se colore peu à peu en brun plus ou moins foncé. Après avoir chauffé le mélange pendant quelques heures vers 140° , avec de fréquentes agitations de la masse, on chasse la majeure partie du phénol par distillation dans le vide, et on reprend le résidu par l'éther ou le benzène. On élimine les dernières traces de phénol par des lavages à la soude étendue, on sèche la liqueur, et on évapore le solvant; le résidu constitue l'amide phénoxylée, qui tantôt est huileuse, et tantôt peut être obtenue cristallisée.

Condensation de l'ortho-crésol avec l'amide amypropiolique
 $C^5H^{11}C\equiv C-CONH^2$. Amide- β -amyl- β -orthocrésoxyacrylique
 $C^5H^{11}-C(OC^6H^4-CH^3)=CH-CONH^2$.

(1) (2)

Avec 6^{gr},95 d'amide acétylénique, 1^{gr},15 de sodium, et 50 gr. d'orthocrésol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < OH \\ < CH^3 \end{smallmatrix}$ (1) (2), nous avons obtenu 6 gr. d'une huile

brune, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole, très soluble dans l'alcool méthylique, l'éther, le benzène, l'acétone. [Subst., 0^{sr}, 2822; azote humide 13^{cc}, 9; $t = 13^{\circ}$, $H = 763$ mm.; $f = 11^{\text{mm}}$, 1; N 0/0, 5.71 — calculé N 0/0, 5,66].

Condensation du phénol avec l'amide hexylpropiolique
 $C^6H^{13}-C \equiv C-CONH^2$.

Amide- β -hexyl- β -phenoxyacrylique $C^6H^{13}-C(OC^6H^5)=CH-CONH^2$.

En mettant en œuvre 7^{sr},60 d'amide hexylpropiolique, 1^{sr},15 de sodium, et 50 gr. de phénol C^6H^5-OH , nous avons obtenu 8 gr. d'une huile brune, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole, facilement soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le benzène et l'acétone. [Subst., 0^{sr}, 2746, azote humide 13^{cc}, 7; $t = 13^{\circ}$, $H = 763$ mm, $f = 11^{\text{mm}}$, 1; N 0/0, 5.89 — calc. N 0/0, 5.66].

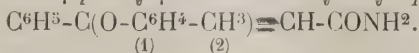
Condensation du phénol avec l'amide phénylpropiolique
 $C^6H^5C \equiv C-CONH^2$.

Amide- β -phényl- β -phénoxyrcaylique $C^6H^5-C(OC^6H^5)=CH-CONH^2$.

Avec 14^{sr},50 d'amide acétylénique, 2^{sr},30 de sodium et 75 gr. de phénol C^6H^5-OH , nous avons préparé 16^{sr},50 d'un produit cristallisé coloré en brun. On l'obtient complètement pur et incolore en le faisant recristalliser dans l'alcool méthylique. Le corps fond à 195-197°, et se présente au microscope en petits bâtonnets ou prismes plus ou moins volumineux. Il est assez soluble à froid et facilement à chaud dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'acétone, le chloroforme, peu soluble dans la benzine, difficilement soluble dans l'éther même à l'ébullition, insoluble dans la ligroïne (Eb. 30-60). [Subst., 0^{sr}, 2194; H^2O , 0^{sr}, 1118; CO^2 , 0^{sr}, 6043; H 0/0, 5.66; C 0/0, 75.12 — calculé H 0/0, 5.43; C , 75.31].

Condensation de l'orthocrésol
avec l'amide phénylpropiolique $C^6H^5C \equiv C-CONH^2$.

Amide- β -phényl- β -orthocrésoxyacrylique



En mettant en œuvre 14^{sr},50 d'amide acétylénique, 2^{sr},30 de sodium, et 75 gr. d'orthocrésol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ CH^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$, on a obtenu 12 gr. d'une masse cristalline colorée en brun foncé. On décolore le produit en le chauffant au bain-marie en solution alcoolique en présence de noir animal. Après recristallisation dans l'alcool méthy-

lique, le corps se présente en gros prismes blanc-jaunâtres, fondant à 168°, assez solubles à froid, facilement à chaud dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'acétone, le chloroforme, peu solubles dans la benzine, très difficilement soluble dans l'éther même à l'ébullition. [Subst., 0^{gr},2270; H²O, 0^{gr},1280; CO², 0^{gr},6343; H 0/0, 6.26; C 0/0, 76/20 — calc., H 0/0, 5.92; C 0/0, 75.88 — subst., 0^{gr},2516, azote humide 12^{cc},5; $t=24^{\circ}$; H 762 mm.; $f=22^{\text{mm}}$,1; N 0/0, 5.56 — calculé N 0/0, 5.53].

Condensation du gaïacol

avec l'amide phénylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^5\text{C}\equiv\text{C}-\text{CONH}^2$

Amide- β -phényl- β -gaïacoxyaerylique

$\text{C}^6\text{H}^5-\text{C}(\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{OCH}^3)\equiv\text{CH}-\text{CONH}^2$

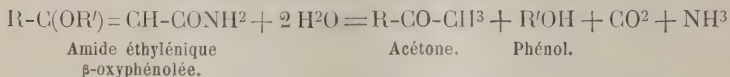
(1)

(2)

Avec 7^{gr},25 d'amide acétylénique, 1^{gr},15 de sodium, et 60 gr. de gaïacol, nous avons obtenu 7 gr. d'un produit cristallisé coloré en brun. On le décolore au moyen du noir animal, en solution alcoolique, et on le purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique aqueux. Le corps fond à 158; il se présente au microscope en prismes plus ou moins réguliers, assez solubles à froid et facilement solubles à chaud dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'acétone, le chloroforme, peu solubles dans la benzine, peu solubles dans l'éther même à l'ébullition, très difficilement soluble dans la ligroïne (Eb. 30-60°). Subst., 0^{gr},2100; H²O, 0^{gr},1073; CO², 0^{gr},5517; H 0/0, 5.67; C 0/0, 71.64 — calculé H 0/0, 5.57; C 0/0, 71.37 — Subst., 0^{gr},2724, azote humide 12^{cc},8; $t=22^{\circ}$; H = 762 mm.; $f=19^{\text{mm}}$,6; N 0/0, 5.30 — calculé N 0/0, 5.20].

HYDROLYSE ET CONSTITUTION

Les amides acryliques β -oxyphénolées sont complètement hydrolysables à chaud par l'acide sulfurique à 10 0/0. Il y a mise en liberté de phénol R'OH et formation d'acétone correspondante R-CO-CH³, suivant l'équation :



En général, nous avons chauffé au bain-marie bouillant, pendant 6 heures, 1 partie d'amide acrylique oxyphénolée avec 20 parties de liqueur acide.

L'acétone mise en liberté dans le cas des amides de la série aromatique était l'acétophénone $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CO}-\text{CH}^3$.

L'amide amylerésoxyacrylique a fourni de la méthylamylcétone $C^6H^{11}-CO-CH^3$, et l'amide hexylphénoxyacrylique, de la méthylhexylcétone $C^6H^{13}-CO-CH^3$. On séparait facilement l'acétone formée du phénol mis en liberté au moyen de la soude étendue; le phénol et l'acétone étaient ensuite caractérisés par l'odeur et le point d'ébullition.

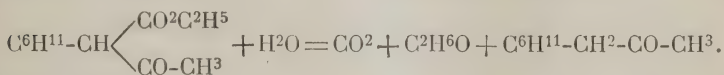
Ces faits établissent nettement que les amides obtenues répondent à la formule $R-C(OR')=CH-CONH^2$.

N° 75. — Recherches dans la série du cyclohexane (I);
par **M. P. FREUNDLER.**

GÉNÉRALITÉS.

J'ai entrepris, depuis plus d'un an, soit seul, soit avec la collaboration de M. Damond et de M. Bongrand, une série de recherches qui avaient pour objet la préparation de la *cyclohexylacétone* $C^6H^{11}.CH^2.CO.CH^3$. Ce corps que je suis parvenu à obtenir après maints essais infructueux, ne possède pas par lui-même de propriétés bien spéciales; aussi me suis-je décidé à m'en tenir là et à publier simplement les observations faites au cours de ce travail.

Parmi les méthodes qui semblaient devoir me conduire au but, la plus simple consistait à condenser l'iodure de cyclohexyle avec l'éther acétylacétique sodé, et à hydrolyser ensuite l'éther substitué suivant l'équation :



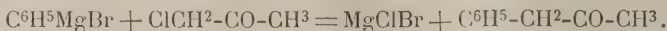
Or, la première partie de la réaction n'a pas pu être effectuée : ni le chlorocyclohexane, ni l'iodocyclohexane ne se condensent d'une façon appréciable avec l'éther acétylacétique sodé, et cela, qu'on opère au sein de l'alcool absolu, à 105-110°, et en vase clos, comme l'indique M. Locquin (1), ou en présence de xylène sec, à 140-150°, en vase ouvert. Dans ce dernier cas seulement, il s'est formé des traces d'un produit de condensation, bouillant vers 150° sous 11mm., dont la nature n'a d'ailleurs pas été déterminée.

J'ai eu recours ensuite à une méthode analogue à celle que M. Tiffeneau (2) a employée pour préparer la benzylméthylcétone,

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 757.

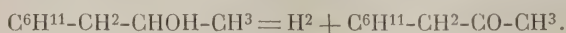
(2) *Communication particulière.*

et qui consiste à condenser brutalement le bromure de phénylmagnésium avec la chloracétone :



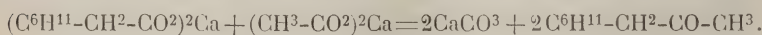
Ce procédé a été appliqué sans succès au chlorocyclohexane ; il n'a pas été possible, en effet, de retirer du produit de la réaction une quantité appréciable de composé cétonique.

J'ai pensé alors qu'il serait possible de réduire le benzylméthylcarbinol par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, quitte à réoxyder ensuite, en présence de cuivre, l'alcool cyclohexylpropylique secondaire ainsi formé :



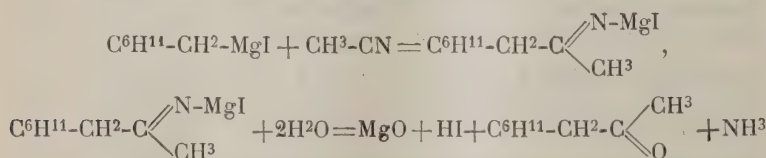
Sur ces entrefaites, M. Darzens (1) a publié ses recherches sur la réduction des composés aromatiques à chaîne latérale oxygénée, et il a montré qu'en pareil cas, il y avait réduction totale en hydrocarbure aromatique puis en carbure alicyclique.

J'ai songé également à employer la méthode de Piria, et à distiller à sec un mélange d'acétate et de cyclohexylacétate de chaux :



L'acide cyclohexylacétique, qui n'était pas décrit, a pu être préparé en condensant l'iodocyclohexane avec l'éther cyancétique sodé ou avec l'éther malonique sodé, par les méthodes classiques. Mais les rendements fournis par ces 2 procédés sont si mauvais que j'ai dû me borner à caractériser l'acide en question.

En présence de ces résultats négatifs, je me suis adressé à la réaction de M. Blaise (2), et j'ai essayé de condenser l'acétonitrile avec un sel d'hexahydrobenzylmagnésium. La réaction normale aurait dû s'effectuer suivant l'équation :

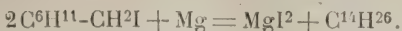


Dans ce cas encore, l'insuccès a été complet. Le dérivé magnésien réagit bien sur l'acétonitrile, mais on n'obtient pas de cétone.

(1) *C. R.*, t. 139, p. 868.

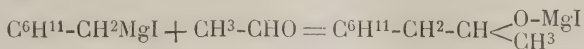
(2) *C. R.*, t. 130, p. 1322.

Les produits de la réaction sont constitués en majeure partie par du méthylecyclohexane et par une certaine quantité de dicyclohexyl-éthane; ce dernier provient de l'action même de Mg sur l'iodure :



Quant au premier, il résulte simplement de la décomposition par l'eau du produit d'addition du magnésien avec le nitrile; on sait que ce mode de décomposition est loin d'être rare.

Finalement, la cyclohexylacétone a été préparée par le procédé qui a permis à M. Bouveault (1) d'obtenir l'homologue inférieur, l'hexahydro-acétophénone. L'iodure d'hexahydrobenzylmagnésium a été condensé avec l'aldéhyde acétique :



puis l'alcool cyclohexylisopropylique ainsi obtenu a été transformé par oxydation en la cétone cherchée.

Ici encore la réaction n'a pas été absolument normale, en ce sens que l'alcool secondaire était accompagné d'une quantité assez notable de produits supérieurs, résultant probablement de la condensation du magnésien avec les produits de polymérisation de l'aldéhyde.

Remarques sur la préparation du cyclohexanol. — La matière première employée dans ces recherches est le cyclohexanol que l'on a transformé ensuite soit en bromure, soit en iodure par les procédés qui seront décrits plus loin.

La préparation même du cyclohexanol a été effectuée d'après les indications de MM. Sabatier et Senderens (2); le mode opératoire était à peu près le même que celui mis en œuvre par M. Brunel (3). Quant au mode de chauffage, j'ai été obligé, faute de courant électrique, de me servir d'un bain d'huile cylindrique de 80 cm. de longueur, traversé par 2 tubes brasés et muni en outre d'un régulateur bimétallique et d'un thermomètre (4). Ce dispositif est d'ailleurs fort commode, et il permet de préparer 150 gr. de cyclohexanol pur par tube et par jour.

Le produit brut recueilli à la sortie des tubes renferme dans les meilleures conditions de 10 à 15 0/0 de phénol; la purification du cyclohexanol est toutefois extrêmement facile: il suffit de frac-

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 1051.

(2) *C. R.*, t. 137, p. 1025.

(3) *Thèse de Doctorat*, Gauthier-Villars, 1905.

(4) Cet appareil a été construit par M. Wiesnegg.

tionner très lentement le mélange avec un tube Le Bel à 4 boules, pour obtenir de premier jet un produit passant de 158-162°, *qui ne réduit pas le permanganate*, et qui ne renferme par conséquent pas de phénol. Les seules impuretés existantes sont une trace d'eau et de cyclohexanone, mais généralement le cyclohexanol est assez pur pour fondre au-dessus de 0° et pour pouvoir être transformé directement en iodure. Quant aux têtes, on les mélange avec du phénol frais, de façon à maintenir ce dernier à l'état liquide, comme l'a indiqué M. Brunel.

Avant d'avoir institué le mode de purification qui vient d'être décrit, nous employions un procédé bien moins pratique, qui consistait à dissoudre le mélange plus ou moins riche de cyclohexanol et de phénol dans de l'éther. La solution étherée était agitée avec de la potasse assez concentrée, puis avec du bisulfite de soude, et enfin séchée sur le sulfate de soude sec et distillée.

Or, il nous est arrivé, plusieurs fois, d'observer un phénomène assez singulier : la solution étherée du cyclohexanol ainsi purifié ne présentait plus immédiatement l'odeur du phénol, lorsqu'on en évaporait quelques gouttes sur un verre de montre. Au bout de quelque temps cependant, le résidu de l'évaporation commençait à prendre une odeur phénolique extrêmement nette. Cette odeur était perceptible surtout sur le sulfate de soude qui avait servi aux premières dessiccations de la solution étherée, qui avait été ensuite lavé à l'éther et essoré sur un entonnoir de Buchner, et sur lequel, par conséquent, avait passé une certaine quantité d'air.

Ayant constaté à plusieurs reprises ce phénomène singulier, nous avons été amenés à penser qu'il y avait eu peut-être réduction incomplète du phénol, et formation de di- ou de tétrahydrophénols; ceux-ci auraient pu se réoxyder au contact de l'air et de corps divisés comme le sulfate de soude. Cette hypothèse qui était en contradiction absolue avec les expériences de MM. Sabatier et Senderens, semblait cependant trouver un appui dans le fait suivant :

Lorsqu'on fractionne lentement un mélange de phénol et de cyclohexanol, on peut isoler entre 175° et 178° une portion assez notable qui, tout en sentant assez fortement le phénol, est douée cependant d'une odeur un peu camphrée. Il était possible que cette fraction renfermât précisément les hydrures incomplets en question.

Pour résoudre définitivement la question, j'ai soumis à la réduction environ 700 gr. de phénol, en me plaçant dans les conditions les plus favorables à la production des hydrures incomplets, c'est-

à-dire en réglant le courant d'hydrogène de façon à obtenir une absorption sensiblement totale. Le rendement en cyclohexanol pur a été dans ces conditions de 435 gr.

Une partie du produit brut de la réduction (300 gr.) qui sentait assez fortement le phénol, a été fractionnée avec le plus grand soin, et séparée en 3 portions bouillant, la première de 157 à 164° (135 gr.), la deuxième de 164 à 182° (150 gr.), la troisième de 182 à 183° (15 gr.). Ces 3 fractions ont été traitées isolément par un grand excès de potasse et d'éther, puis les solutions éthérées ont été réunies, séchées et rectifiées. Dans ces conditions, si l'on fait abstraction de quelques grammes de cyclohexène et de cyclohexanone passant $< 157^\circ$, *tout le produit insoluble dans la potasse s'est trouvé être du cyclohexanol pur fondant vers 15° environ.* Quant au résidu alcalin, il a été acidulé et épuisé plusieurs fois par l'éther; *l'extrait éthéré était constitué uniquement par du phénol fondant vers 25-30°.* Le rendement total était, à quelques pour cents près, équivalent au poids du produit brut mis en œuvre.

Il résulte de ce qui précède que, conformément aux indications de MM. Sabatier et Senderens, la réduction catalytique du phénol à 180° ne fournit que du cyclohexanol, avec de petites quantités de cyclohexanone, de cyclohexène et d'eau.

Pour compléter la démonstration, nous avons étudié à part la portion 175-182° et nous avons établi qu'elle renfermait 80 0/0 de phénol et environ 20 0/0 de cyclohexanol, la présence de ce dernier ayant pour effet d'abaisser légèrement le point d'ébullition du phénol.

Restait à expliquer ce phénomène singulier de l'apparition non immédiate de l'odeur phénolique, dont il a été fait mention plus haut. La clef du mystère nous a été fournie par l'observation suivante : lorsqu'on introduit dans un mélange de cyclohexanol, de phénol et d'éther, des fragments de potasse caustique, ceux-ci se dissolvent aussi facilement que du sucre dans de l'eau. Ce n'est que lorsqu'on a ajouté une quantité assez forte d'alcali, que l'on observe la formation de 2 couches. Il en résulte que le phénate de potassium est soluble, et même très soluble dans une solution éthérée de cyclohexanol. Par suite, lorsqu'on évapore quelques gouttes de cette solution, on ne sent pas immédiatement l'odeur du phénol; mais, au bout d'un instant, le phénate est décomposé par l'humidité ou par l'acide carbonique de l'air (surtout sur le sulfate de soude que l'on essore), et l'on perçoit alors l'odeur phénolique.

Cette explication paraît fort simple et de toute évidence, mais nous ne l'avons malheureusement trouvée qu'après avoir effectué tous les fractionnements et les traitements décrits plus haut.

N° 76. — Recherches dans la série du cyclohexane (II);
par **M. P. FREUNDLER.**

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. Dérivés du cyclohexane et acide cyclohexylacétique.

Préparation du bromocyclohexane. — Après divers essais, nous nous sommes arrêtés au procédé suivant :

Dans 100 gr. de cyclohexanol pur, maintenu vers 0° par un mélange réfrigérant et agité constamment au moyen d'une turbine (1), on fait tomber peu à peu 240 gr. de tribromure de phosphore; la liqueur reste absolument limpide et ne dégage pas de gaz bromhydrique. Après une nuit de contact, on chauffe la masse au B.-M., tant qu'il se dégage de l'acide bromhydrique; dans ces conditions, il se sépare une couche dense et sirupeuse d'acide phosphoreux (2).

Après refroidissement, on verse le produit sur de la glace, on épuise à l'éther, on lave la solution étherée à la soude diluée, on sèche sur le chlorure de calcium, et on rectifie le bromure dans le vide. Rendement 125 gr. soit 77 0/0 de la théorie.

Le bromocyclohexane pur distille sans décomposition à 61-62° sous 20 mm. Il a été préparé déjà par M. von Baeyer en chauffant le cyclohexanol avec de l'acide bromhydrique fumant en vase clos (3).

Iodocyclohexane. — Pour préparer ce composé, la méthode la plus avantageuse, sinon la plus pratique, consiste à faire réagir à froid le tri-iodure de phosphore sur le cyclohexanol.

Le tri-iodure de phosphore lui-même est préparé en dissolvant dans un ballon 11^{gr},2 de phosphore blanc et 140 gr. d'iode dans 250 gr. de sulfure de carbone sec; on chasse le dissolvant par distillation dans un courant de CO² sec, puis en faisant le vide, et l'on ajoute alors peu à peu au résidu solide et refroidi 100 gr. de cyclohexanol pur.

(1) L'appareil utilisé pour ce genre d'opérations sera décrit prochainement.

(2) La réaction s'effectue en 2 phases comme dans le cas du bromure de butyle (voy. *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 106).

(3) *Ann. Chem.*, t. 278, p. 107.

La réaction s'effectue assez lentement; on l'active en agitant de temps en temps, sans cependant permettre à la température de s'élever. Au bout de 48 heures à 3 jours, le contenu du ballon, qui était primitivement pâteux, s'est complètement transformé en une gelée blanche et parfois cristalline d'acide phosphoreux, recouverte d'un liquide brunâtre mobile qui est l'iodocyclohexane. On traite alors la masse par l'eau glacée, on lave l'iodure avec de la soude diluée, on le sèche et on le distille dans le vide. L'iodocyclohexane passe du premier coup et presque intégralement à 80-81° sous 20 mm. Rendement 170 gr. environ, soit 83 0/0 de la théorie.

L'iodocyclohexane a été décrit par M. von Baeyer qui l'a obtenu en chauffant le cyclohexanol avec de l'acide iodhydrique fumant (1).

Condensation de l'iodocyclohexane avec l'éther acétylacétique sodé. — Nous avons eu l'occasion de dire que cette réaction ne donnait tout au plus naissance qu'à des traces d'éther cyclohexyl-acétylacétique. Si l'on opère en solution alcoolique et en vase clos on ne recueille après traitement par l'eau comme produit volatil que du cyclohexène; quant à l'éther acétylacétique, il passe probablement en totalité à l'état d'acide déhydracétique.

Si au contraire, on opère en solution xylénique, l'iodure et l'éther acétylacétique mis en œuvre se retrouvent pour la plus grande partie.

Condensation de l'iodocyclohexane avec l'éther malonique sodé (en collaboration avec M. Damond). — Cette condensation, effectuée en solution xylénique, permet d'obtenir l'éther cyclohexyl-malonique avec un rendement de 27.5 0/0.

Dans 150 gr. de xylène sec, on dissout 97 gr. d'éther malonique fraîchement distillé, puis on file dans le mélange 13.5 gr. de sodium. La masse est alors chauffée au bain d'huile à 150° jusqu'à disparition totale du métal, puis elle est additionnée de 125 gr. d'iodocyclohexane. On chauffe alors progressivement au bain d'huile, et l'on maintient la masse entre 140° et 150° pendant environ vingt heures. Après refroidissement, on traite par l'eau, on décante la solution xylénique, on la sèche et on la rectifie dans le vide. Il passe d'abord du cyclohexène, puis du xylène, et enfin à 148°-155° sous 20 mm., l'éther cyclohexylmalonique $C^6H^{11}.CH(CO^2C^2H^5)^2$.

Ce dernier se présente sous la forme d'un liquide d'odeur faible, insoluble dans l'eau.

Analyse : 0^{gr},4558 de substance ont fourni 1^{gr},0778 CO² et

(1) *Loc. cit.*

0^{gr},3644 H²⁰, soit en centièmes, trouvé, carbone 64.49, hydrogène, 8.88. Calculé pour C¹³H²²O⁴, carbone, 64.4, hydrogène, 9.09.

Condensation avec l'éther cyanacétique sodé (en collaboration avec M. Bongrand). — Cette réaction a été effectuée à peu près dans les mêmes conditions que la précédente; elle se fait d'ailleurs encore moins bien.

140 gr. d'éther cyanacétique ont été dissous dans 450 gr. de xylène sec, additionnés de 27.1 gr. de sodium filé, puis lorsque le métal a été complètement attaqué, de 247 gr. d'iodocyclohexane. On a chauffé ensuite 40 heures environ à 145-150°, ce qui a provoqué un dégagement assez abondant de NH³ et de CNH; puis on a traité la masse par l'eau et l'on a décanté, séché et rectifié dans le vide la solution xylénique. Dans ces conditions, on n'a recueilli que 17 gr. d'éther cyclohexylecyanacétique C⁶H¹¹.CH<^{CN}_{CO²C²H⁵}. Ce dernier constitue un liquide assez mobile, bouillant de 158 à 161° sous 23-24 mm.

Analyse: 0^{gr},1815 de substance ont fourni 11^{cm},2 d'azote ($t=20^{\circ}$; H=760^{mm},8; $f=17^{\text{mm}}$,4; C=1.44): soit en centièmes, azote, 7.03, calculé pour C¹⁴H¹⁷AzO², azote, 7.18.

Acide cyclohexylacétique, C⁶H¹¹.CH².CO²H. — Cet acide a été préparé en partant soit de l'éther cyclohexylmalonique, soit de l'éther cyclohexylecyanacétique.

I. 40 gr. d'éther cyclohexylmalonique sont chauffés pendant 5-6 heures au b. m. avec 100 gr. de potasse alcoolique à 40 0/0. On chasse ensuite l'alcool au bain de sel, on reprend le résidu par un peu d'eau, et on précipite la solution filtrée par du chlorure de calcium concentré (1). Le cyclohexylmalonate de chaux est essoré au bout de 12 heures, puis décomposé par un léger excès d'acide chlorhydrique pur. L'acide cyclohexylmalonique est épuisé par l'éther, et après expulsion de ce dernier, on le chauffe directement à 200° jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé. Cet acide malonique a un point de fusion très élevé, et il paraît se décomposer assez difficilement.

Finalement, le résidu est repris par l'éther, la solution est desséchée sur du sulfate de soude, et l'acide cyclohexylacétique est purifié par rectification à la pression ordinaire.

II. 16 gr. d'éther cyclohexylecyanacétique sont additionnés de 50 cmc. d'acide chlorhydrique et de 50 cmc. d'acide sulfurique, et

(1) Ce passage par le sel de chaux nous semble pouvoir être négligé sans inconvénient.

le tout est chauffé pendant une demi journée de façon à maintenir une légère ébullition. On verse ensuite la masse sur de la glace, et on isole l'acide comme dans le cas précédent par des épuisements à l'éther.

L'acide cyclohexylacétique distille à 244-246° sous la pression normale; il se solidifie par refroidissement et fond alors à 27° environ. Il est extrêmement soluble dans tous les solvants organiques, et peu soluble dans l'eau; on peut le faire cristalliser dans de l'éther de pétrole léger.

Analyse : 0^{gr},2716 de substance ont fourni 0^{gr},674 CO² et 0^{gr},2416 H²O; soit en centièmes, trouvé : carbone 67.68, hydrogène, 9.88; calculé pour C⁸H¹⁴O², carbone 67.60, hydrogène, 9.86.

L'éther éthylique, préparé en saturant de gaz chlorhydrique une dissolution de l'acide dans 4 parties d'alcool absolu, se présente sous la forme d'un liquide d'odeur assez agréable, bouillant à 211-212° sous 766 mm.

Analyse : 0^{gr},2691 de substance ont donné 0^{gr},6966 CO² et 0^{gr},249 H²O; soit en centièmes, trouvé : carbone 70.60, hydrogène 10.28; calculé pour C¹⁰H¹⁸O², carbone, 70.59; hydrogène 10.59.

B. Dérivés de l'alcool hexahydrobenzylique, dicyclohexyléthane et cyclohexylacétone.

Alcool hexahydrobenzylique. — L'alcool hexahydrobenzylique utilisé pour la 2^{me} partie de ces recherches, a été préparé par la méthode de M. Grignard, et en suivant les prescriptions qui ont été données par MM. Sabatier et Senderens (1), puis MM. Freundler et Damond (2) à propos de l'alcool amylique racémique.

300 gr. de bromocyclohexane sont dissous dans 500 gr. d'éther anhydre, additionnés de 1 goutte de sulfure de carbone. On ajoute 44 gr. de magnésium en rubans, bien décapé, et on laisse l'attaque se faire graduellement, sans chauffer sinon à la fin. Dans la solution refroidie on introduit d'un seul coup 55 gr. de trioxyméthylène séché comme il a été dit (*loc. cit.*), on laisse reposer une nuit, et on chauffe ensuite 24 heures à l'ébullition. Après décomposition par l'acide sulfurique dilué, extraction à l'éther, dessiccation et rectification, on obtient finalement 112 gr. d'alcool hexahydrobenzylique passant de 183 à 187°; les portions supérieures renferment vraisemblablement du formol correspondant, car après avoir été chauffées avec de l'acide sulfurique à 20 0/0, elles fournissent

(1) *Loc. cit.*

(2) *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 35, p.

encore 16 gr. d'alcool pur, en tout 128 gr. soit 60 0/0 du rendement théorique. — Dans une autre opération, nous avons obtenu un rendement de 66 0/0.

Essais de préparation du chlorure et du bromure d'hexahydrobenzyle. — Pour arriver à la cétone cherchée, nous devons préparer le magnésien d'un dérivé halogéné hexahydrobenzylique. Nous avons cherché vainement à préparer à l'état pur le chlorure et le bromure, et nous avons fini par nous adresser à l'iodure que l'on peut obtenir facilement.

Lorsqu'on sature l'alcool hexahydrobenzylique de gaz chlorhydrique sec, à froid ou à chaud, au bain-marie, il n'y a pour ainsi dire pas réaction; le produit distille de 175 à 183° et ne renferme par conséquent presque pas de chlorure.

Si l'on chauffe l'alcool saturé de gaz HCl en vase clos, à 105-110°, pendant 8 heures, on obtient un mélange renfermant environ 25 0/0 de chlorure (éb. 160-165°), 50 0/0 d'alcool inaltéré d'environ 25 0/0 d'un produit bouillant >200°, et qui renferme probablement de l'oxyde d'hexahydrobenzyle. Le chlorure lui-même entraîne un peu d'alcool, dont nous n'avons pas pu le débarrasser, même par des lavages à l'acide chlorhydrique ou à l'acide sulfurique concentré.

Les résultats n'ont pas été meilleurs en employant le perchlorure de phosphore; ce dernier, étant dissous dans du chloroforme, et additionné peu à peu d'alcool hexahydrobenzylique, réagit en donnant un peu de chlorure et une quantité très forte de produits phosphorés non volatils.

Quant au bromure d'hexahydrobenzyle, nous avons cherché à le préparer en faisant agir le tribromure de phosphore à froid, puis à chaud sur l'alcool hexahydrobenzylique, dans les conditions qui ont été décrites à propos du bromocyclohexane. On obtient ainsi après un traitement par l'eau, un mélange d'alcool et de bromure, bouillant de 180° à 190°; le bromure ne peut être débarrassé de l'alcool, ni par fractionnement, ni par lavage à l'eau, à cause du peu de solubilité de l'alcool hexahydrobenzylique. La fraction la plus pure, bouillant de 190 à 192° (ou de 86 à 87° sous 28-29 mm.), renfermait encore un peu d'alcool, comme le montrent les chiffres suivants :

0^{gr},696 de substance ont fourni 0^{gr},726 Ag Br., soit en centièmes, calculé pour C⁷H¹³Br : Br. 45.2, trouvé 44.4.

Iodure d'hexahydrobenzyle. — C⁶H¹¹. CH²I. Ce composé a été préparé par 2 procédés, au moyen du tri-iodure de phosphore d'une part, et de l'iode et du phosphore rouge d'autre part. Le 2^e procédé

fournit un rendement un peu moins bon, mais il est plus pratique.

I. 140 gr. d'alcool hexahydrobenzylique ont été introduits dans un ballon renfermant du tri-iodure de phosphore préparé comme il a été dit plus haut (14 gr. de phosphore blanc, 170 gr., d'iode, 350 gr. de sulfure de carbone). La réaction est extrêmement lente et doit être terminée en chauffant légèrement au bain-marie. Après refroidissement, on traite par l'eau glacée, on lave à la soude diluée, on sèche et on rectifie dans le vide. Rendement 215 gr. environ, soit $> 76\ 0/0$.

II. 90 gr. d'alcool hexahydrobenzylique sont additionnés de 10 gr. de phosphore rouge bien sec et de 85 gr. d'iode. Ce dernier est ajouté en 3 ou 4 fois; après chaque addition, on chauffe au bain-marie, puis on laisse refroidir avant d'introduire une nouvelle portion. Finalement on chauffe encore quelque temps au bain d'huile à $120-130^{\circ}$, puis on continue l'opération comme précédemment. Rendement 120 gr., soit $> 66\ 0/0$.

L'iodure d'hexahydrobenzyle se présente sous la forme d'un liquide assez mobile; il distille en brunissant légèrement à $88-89^{\circ}$, sous $12-13\text{ mm.}$ et à $97-99^{\circ}$ sous 19 mm.

Analyse : $0^{\text{gr}},3711$ de substance ont fourni $0^{\text{gr}},393\text{ AgI}$, soit en centièmes, calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{I}$: I, 56.70; trouvé, 57.34.

Condensation de l'iodure d'hexahydrobenzyle avec l'acétonitrile.

Dicyclohexyléthane. — 180 gr. d'iodure sont dissous dans 250 gr. d'éther anhydre et additionnés de 19 gr. de magnésium en rubans bien décapé. La réaction est très énergique et doit être modérée par une réfrigération énergique. Finalement il reste environ 1 gr. de magnésium non dissous.

On ajoute alors goutte à goutte 65 gr. d'acétonitrile (environ 2 mol. pour 1 d'iodure); la liqueur se trouble, s'échauffe et il se dépose finalement une résine visqueuse, verdâtre. On chauffe 1 heure au bain-marie puis on laisse reposer 12 heures et on décompose par l'acide sulfurique dilué; on épuise à l'éther, on sèche et on rectifie.

La portion principale passe à $100-103^{\circ}$ (1); c'est du méthyleyclohexane dont la formation a été interprétée plus haut (voy. le mémoire précédent); le thermomètre s'élevant ensuite rapidement, on soumet le résidu à la distillation dans le vide. Dans ces conditions, on recueille vers $90-100^{\circ}$ quelques gouttes d'un liquide assez fluide, ne paraissant pas se combiner au bisulfite, puis, vers $145-$

(1) Les rendements en méthyleyclohexane et en dicyclohexyléthane n'ont pu être évalués par suite d'un accident.

150° sous 20 mm., un liquide assez visqueux, doué d'une odeur assez agréable qui est le *dicyclohexyléthane* $C^{14}H^{26}$. Enfin, il sublime une petite quantité d'un produit blanc solide azoté, résultant probablement de la polymérisation de l'acétonitrile.

Le dicyclohexyléthane bout sans décomposition à 263-264° sous 762 mm ; il a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

Substance 0^{gr},307 et 0^{gr},3934 ; CO^2 , 0^{gr},9784 et 1^{gr},2487 ; H^2O , 0^{gr},366 et 0^{gr},4768, soit en centièmes, calculé pour $C^{14}H^{26}$, carbone 86,6, hydrogène 13,4 ; trouvé, carbone 86,92 et 86,57, hydrogène 13,25 et 13,47.

Condensation de l'iodure d'hexahydrobenzyle avec l'aldéhyde acétique.

Alcool cyclohexylisopropylique $C^6H^{11}.CH^2.CHOH.CH^3$. — On dissout 12 gr. de magnésium dans un mélange d'iodure (115 gr.) et d'éther (300 gr.), puis on ajoute peu à peu l'aldéhyde acétique fraîchement distillée (30 gr.), additionnée de son volume d'éther. On chauffe ensuite 1 heure au bain-marie, on décompose par l'acide sulfurique dilué, on sèche et on rectifie.

Le produit se sépare en deux fractions, dont l'une distille à peu près bien vers 200-205° et principalement à 201-202°, sous la pression normale. L'autre se décomposant légèrement est rectifiée dans le vide ; elle passe sans arrêt bien net de 90 à 150° sous 9 mm.

La première portion (23 gr. environ) est constituée par de l'*alcool cyclohexylisopropylique* à peu près pur.

Analyse : 0^{gr},457 de substance ont fourni 1^{gr},2687, CO^2 et 0^{gr},4936 H^2O soit en centièmes, calculé pour $C^9H^{18}O$; carbone, 76,06, hydrogène, 12,68 ; trouvé carbone, 75,71 ; hydrogène, 12,00.

Quant à la seconde portion, elle a fourni à l'analyse les chiffres suivants : substance : 0^{gr},3983 ; CO^2 , 1^{gr},2264 ; H^2O , 0^{gr},4538, soit en centièmes : carbone, 83,97 ; hydrogène, 12,66.

Ces chiffres sont intermédiaires entre ceux du dicyclohexyléthane (carbone, 86,6, hydrogène 13,4) et ceux d'un composé $C^6H^{11}.CH^2.CHOH.CH=CH.CH^3$, qui résulterait de la condensation de l'aldéhyde crotonique avec le magnésien primitif (carbone 78,6, hydrogène 11,9). Il est probable que le produit en question est constitué par un mélange de ce genre.

Cyclohexylacétone, $C^6H^{11}.CH^2.CO.CH^3$. 22 gr. d'alcool cyclohexylisopropylique sont émulsionnés avec 50cmc. d'eau, et maintenus à une température moyenne de 50-60° ; on ajoute alors peu à peu à la masse une dissolution de 10 gr. de bichromate de potasse et de

18 cmc. d'acide sulfurique dans 230 cmc. d'eau ; l'oxydation se fait lentement, elle est complète au bout d'une heure environ. On entraîne alors la cétone par un courant de vapeur, on l'isole par des épaulements à l'éther, et on la transforme en dérivé bisulfite. Ce dernier, qui est fort peu soluble dans l'eau, est lavé à l'alcool, séché à l'air, puis décomposé par le carbonate de potasse.

Finalement, la cétone est séchée et rectifiée. Elle bout d'une façon très constante à 196-198° sous la pression normale. La cyclohexylacétone se présente sous la forme d'un liquide mobile, d'odeur faible mais agréable, très peu soluble dans l'eau.

Analyse : 0^{gr},3342 de substance ont fourni 0^{gr},9413 CO² et 0^{gr},3424 H²O, soit en centièmes, trouvé : carbone, 76,82 ; hydrogène, 11,38 : calculé pour C⁹H¹⁶O : carbone, 77,14 ; hydrogène, 11,43.

La *semicarbazone* cristallise dans l'alcool méthylique en paillettes blanches, fusibles à 182°,5.

Dosage d'azote : 0^{gr},3923 de substance ont fourni 72^{cmc},1 d'azote ($t = 19^\circ$, $H = 768$ mm., $F = 16^{\text{mm}}$, 3 ; $C = 1,15675$). Calculé pour C⁹H¹⁶=N.NH.CO.NH² : azote 0/0, 21,32, trouvé, 21,26.

Condensation du bromure d'hexahydrobenzylmagnésium avec l'acétate d'éthyle. Cette condensation, qui a été effectuée avec un bromure renfermant un peu d'alcool, nous a fourni une petite quantité d'un produit bouillant à 202-205 sous 45 mm. ; cette fraction constitue probablement l'alcool tertiaire (C⁶H¹¹CH²)². C. (OH). CH³. — Chauffée avec de l'acide oxalique anhydre à 140-150°, elle s'est transformée en un carbure non saturé, bouillant vers 143-147 sous 12-13 mm.

Ces substances ne présentent aucun intérêt spécial et leur étude n'a pas été poursuivie.

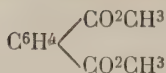
(Institut de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Paris.
Laboratoire de 2^e année.)

N° 77. — Contribution à l'étude des dérivés $\alpha.\alpha'$ -arylés du benzo- $\beta.\beta'$ -dihydro- $\alpha.\alpha'$ -furfurane (1^{re} partie) ; par MM. A. GUYOT et J. CATEL.

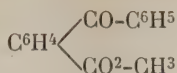
Dans le courant des recherches effectuées par l'un de nous en collaboration avec M. A. Haller (1), nous avons été amenés à faire réagir le bromure de phénylmagnésium sur le phtalate neutre de méthyle (Form. I) et sur l'orthobenzoylbenzoate de méthyle

(1) A. HALLER et A. GUYOT, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1904, t. 31, p. 979.

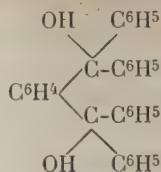
(Form. II); nous espérons ainsi obtenir le carbinol (Form. III),



I.

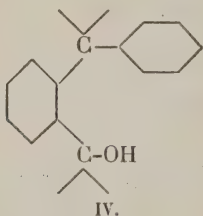


II.

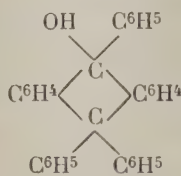


III.

qui perdrait facilement une molécule d'eau sous l'influence des déshydratants comme tous les composés renfermant le complexe : (Form. IV) et reproduirait le dihydruure d'anthracène γ -hydroxylé γ -triphénylé (form. V) que nous avons déjà obtenu par d'autres voies.



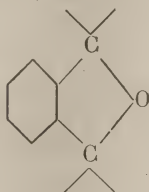
IV.



V.

L'expérience n'ayant pas confirmé nos prévisions, nous avons momentanément abandonné ces recherches nous réservant pour plus tard l'étude des produits formés dans cette réaction.

Le présent travail n'avait d'autre but à l'origine que d'établir la nature des produits formés dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'orthobenzoylbenzoate de méthyle et sur le phtalate neutre de méthyle; mais nous avons été amenés, en vue de confirmer nos premières conclusions, à étendre cette étude et à faire réagir dans les mêmes conditions le bromure de phénylmagnésium sur la phtalide, la mono et la diphenylphtalide. Nous avons obtenu dans tous les cas des nouveaux dérivés du benzo- β . β' -dihydro- α . α' -furfurane, c'est-à-dire des composés renfermant le complexe :

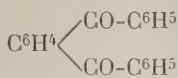


dont l'étude s'est montrée très féconde.

Certains d'entre eux sont isomères avec les dérivés anthracéni-

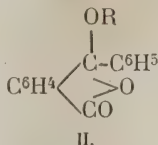
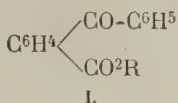
ques γ substitués décrits par l'un de nous en collaboration avec M. A. Haller dans des mémoires récents, et se transposent quantitativement en ces dérivés au contact de l'acide sulfurique concentré; d'autres, rebelles à cette transformation, subissent cependant la condensation anthracénique après ouverture du noyau furfuranique sous l'influence des réducteurs, et nous disposons ainsi de méthodes nouvelles permettant de préparer quantitativement et souvent bien plus facilement que par les procédés actuellement connus les différents types des dérivés anthracéniques γ -arylés théoriquement concevables.

D'autre part, l'étude des produits de réduction et d'oxydation de ces dérivés hydrofurfuraniques nous a conduit à un certain nombre de composés nouveaux ou peu connus. Nous signalerons parmi ces derniers l'orthodibenzoylbenzène :



pour lequel nous avons trouvé un mode d'obtention facile et rigoureusement quantitatif. Nous en avons profité pour étudier plus complètement cette intéressante γ -dicétone à peine entrevue et décrite par Zincke (1) et H. Bauer (2),

L'éther méthylique de l'acide benzoylbenzoïque employé dans nos recherches est l'éther fondant à 52° décrit pour la première fois par Plascuda (3) et c'est à lui seul que s'appliquent les conclusions que nous exposons plus loin. Cette remarque a son importance car l'acide benzoylbenzoïque jouit, comme la plupart des acides γ -cétoniques, de la propriété de donner deux séries d'éthers : les éthers normaux ou éthers cétoniques (Form. I) et les pseudo éthers ou éthers lactoniques (Form. II).



Lorsque nous avons commencé ce travail, on ne connaissait encore avec certitude que l'un des deux éthers méthyliques, celui fondant à 52° , et notre étude a porté uniquement sur ce produit;

(1) ZINCKE, *D. ch. G.*, 1876, t. 9, p. 31.

(2) H. BAUER, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 240.

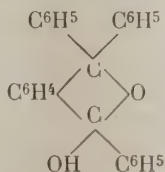
(3) PLASCUDA, *D. ch. G.*, 1874, t. 7, p. 987.

H. Meyer (1) a décrit depuis un second éther méthylique isomère fondant à 80° et l'on admet généralement que ces deux éthers correspondent aux deux formes lactonique et cétonique envisagées ci-dessus, sans que toutefois on ait pu préciser auquel des deux éthers revient la structure lactonique. Notre étude semble assigner cette structure à l'éther fondant à 52°, mais il serait désirable de corroborer ces premières conclusions en faisant une étude parallèle sur l'éther fondant à 80°. Nous avons dû renoncer à ce travail en raison de la difficulté que nous avons rencontrée jusqu'alors à préparer cet éther à l'état pur et cristallisé.

Enfin, il convient encore de faire remarquer que le phtalate neutre de méthyle employé dans nos essais a été obtenu en saturant d'acide chlorhydrique une solution d'anhydride phtalique dans l'alcool méthylique. On sait, en effet, qu'il existe un second éther méthylique, isomère du précédent, obtenu par Graebe (2) en traitant le chlorure de phtalyle par l'alcool méthylique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le phtalate neutre de méthyle, sur l'o.-benzoylbenzoate de méthyle et sur la diphenylphtalide : triphényl oxy- α . α' -benzo- β . β' -dihydro- α . α' -furfurane :



Quand on fait agir un large excès de bromure de phénylmagnésium sur la phtalate neutre de méthyle, on obtient un composé bien cristallisé fondant à 118° et répondant à la formule centésimale $\text{C}^{26}\text{H}^{20}\text{O}^2$. La condensation s'effectue en plusieurs phases comme on pouvait le prévoir et la nature des composés formés dans ces phases successives nous a permis d'établir facilement la constitution du nouveau produit. Lorsqu'on fait agir des quantités croissantes de bromure de phénylmagnésium sur le phtalate neutre de méthyle, on obtient successivement comme produit principal de la réaction, du benzoylbenzoate de méthyle, puis de la diphenylphtalide et enfin le composé $\text{C}^{26}\text{H}^{20}\text{O}^2$. Ce dernier n'apparaît en quan-

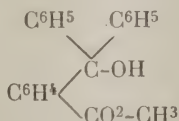
(1) H. MEYER, *Monatshefte für chemie*, 1904, t. 25, p. 475.

(2) GRAEBE, *D. ch. G.*, t. 16, p. 860.

tité considérable qu'en dernière phase, quand le bromure de phénylmagnésium est employé en large excès.

Toutefois, quand on opère avec une quantité insuffisante de bromure de phénylmagnésium en vue d'obtenir l'un de ces intermédiaires, quelque soin que l'on prenne pour modérer la réaction et l'arrêter à une phase déterminée, il se forme toujours, à côté du produit principal, les autres composés que nous venons de citer, de sorte que le produit brut de la réaction, après décomposition par l'eau, est un mélange complexe renfermant : du phtalate de méthyle qui n'a pas réagi, du benzoylbenzoate de méthyle, de la diphénylphtalide, le composé $C^{26}H^{20}O^2$ et enfin une toute petite quantité d'orthodibenzoylbenzène dont nous verrons plus loin l'origine. Un semblable mélange cristallise difficilement et nous n'avons pu effectuer une séparation complète de ses différents termes qu'en le traitant par une solution alcoolique de potasse ; l'éther phtalique, l'éther benzoylbenzoïque et la diphénylphtalide sont saponifiés et passent à l'état de sels de potassium solubles dans l'eau d'où il est facile de séparer et de régénérer quantitativement les acides et la lactone correspondants, tandis que le composé $C^{26}H^{20}O^2$ et l'o.-dibenzoylbenzène ne sont pas attaqués. Ce dernier ne se forme d'ailleurs qu'en quantité extrêmement faible et s'accumule dans les eaux mères provenant de la cristallisation du composé $C^{26}H^{20}O^2$.

La diphénylphtalide ainsi isolée résulte-t-elle directement de l'action du bromure de phénylmagnésium sur le phtalate neutre de méthyle? existe-t-elle en substance dans le produit brut de la réaction ou prend-elle seulement naissance lors du traitement à la potasse alcoolique par saponification d'un composé tel que le triphénylcarbinol-o. carbonate de méthyle :



qui constituerait ainsi un des termes de l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'éther benzoylbenzoïque? C'est un point que notre procédé de préparation ne permet pas d'élucider. Toutefois si l'on considère que la quantité de diphénylphtalide diminue au fur et à mesure que l'on fait réagir des quantités plus considérables de bromure de phénylmagnésium et disparaît presque complètement quand la quantité d'organomagnésien mise en œuvre

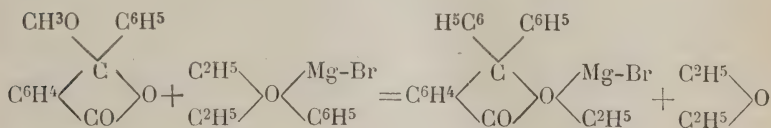
est suffisante pour donner le rendement maximum en composé $C^{26}H^{20}O^2$, il apparaît que ce dernier prend naissance aux dépens de la diphénylphtalide ou du triphénylcarbinol-o. carbonate de méthyle formés intermédiairement; or, la formation d'un composé $C^{26}H^{20}O^2$ possédant la formule de constitution que nous lui assignons, formule confirmée par deux autres modes de formation et par l'étude de ses dérivés, s'expliquerait difficilement en admettant la formation intermédiaire de triphénylcarbinol-o. carbonate de méthyle.

Il semble donc bien établi que l'o. benzoylbenzoate de méthyle et la diphénylphtalide constituent les véritables intermédiaires qui apparaissent successivement dans la préparation du composé $C^{26}H^{20}O^2$. On en conclut que l'on doit encore pouvoir reproduire ce composé par action du bromure de phénylmagnésium sur la diphénylphtalide et sur l'o. benzoylbenzoate de méthyle, dans ce dernier cas avec formation intermédiaire de diphénylphtalide. L'expérience a confirmé entièrement ces prévisions; avec la diphénylphtalide en particulier la réaction est extrêmement nette et le rendement atteint facilement 90 0/0 du rendement théorique.

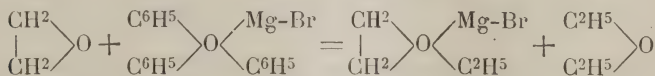
Préparation du composé $C^{26}H^{20}O^2$. — On laisse tomber goutte à goutte une solution benzénique ou éthérée de phtalate neutre de méthyle, d'o. benzoylbenzoate de méthyle ou de diphénylphtalide dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium, ce bromure étant pris en large excès. On termine par une ébullition de quelques instants, puis on détruit par l'eau glacée avec les précautions usuelles le nouveau composé organomagnésien. La solution éthérobenzénique, lavée à l'eau et à la soude pour enlever le peu de phénol formé, puis séchée, filtrée et concentrée, se prend au bout de quelques heures en une masse cristalline. Cette dernière est lavée à l'éther de pétrole, puis dissoute dans l'alcool méthylique bouillant. On obtient par refroidissement une abondante cristallisation du nouveau composé; le produit est très pur du premier jet et le rendement atteint facilement 90 0/0 du rendement théorique quand on part de diphénylphtalide.

Remarque. — Il importe dans cette préparation de mettre en œuvre un large excès de bromure de phénylmagnésium, car nous avons constaté que la phtalate et l'o. benzoylbenzoate de méthyle sont susceptibles de fixer et d'immobiliser une première molécule de bromure de phénylmagnésium en donnant des produits d'addition que l'eau décompose avec régénération des éthers mis en œuvre. Ces produits d'addition se précipitent instantanément sous

forme de poudres blanches lourdes et d'apparence cristalline quand au lieu d'opérer comme plus haut on opère dans l'ordre inverse, c'est-à-dire quand on laisse tomber goutte à goutte une solution étherée de bromure de phénylmagnésium dans une solution étherée de phthalate ou de benzoylbenzoate de méthyle. Nous expliquons la formation de ces produits d'addition en assignant des formules lactoniques aux éthers phthalique et benzoylbenzoïque, et admettant qu'une molécule d'organomagnésien se trouve fixée et immobilisée par l'atome d'oxygène lactonique :



en vertu d'un mécanisme analogue à celui observé par Grignard (1) dans l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'oxyde d'éthylène :



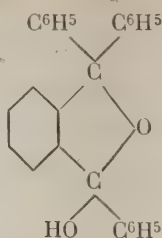
Toutefois, si la formation de diphenylphthalide dans l'une des phases de l'action du bromure de phénylmagnésium sur les éthers phthalique et benzoylbenzoïque plaide fortement en faveur de la structure lactonique de ces éthers, nous rappelons que nous isolons aussi parmi les produits de la réaction une très petite quantité d'o. dibenzoylbenzène dont la présence ne peut guère s'expliquer qu'avec des éthers à structure normale. Il semble donc que les éthers existent en solution sous les deux formes tautomères, la proportion d'éther à forme lactonique dominant de beaucoup dans le mélange.

Analyses. — (I) 0^{gr},2563 de substance ont donné 0^{gr},1325 d'H²O et 0^{gr},8046 de CO²; (II) 0^{gr},2859 de substance ont donné 0^{gr},1440 d'H²O et 0^{gr},8978 de CO² — calculé pour le formule C²⁵H²⁰O² : C 0/0, 85.71; H, 5.49 — trouvé : C 0/0, 85.62 et 85.65; H, 5.74 et 5.60.

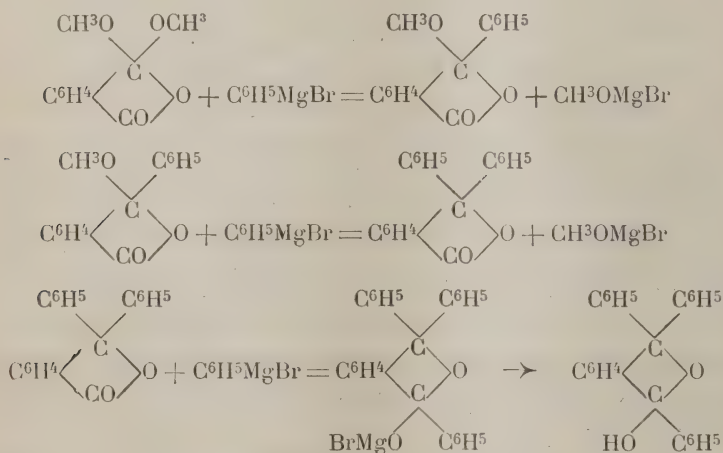
Constitution du composé C²⁶H²⁰O². — Nous considérons ce com-

(1) GRIGNARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, t. 29, p. 944.

posé comme étant le triphényloxy- α . α' -benzo- β . β' -dihydro- α . α' -furfurane de constitution :



Cette formule de constitution ne nous semble pas douteuse ; elle résulte de l'étude des produits de réduction que nous décrirons au cours de ce travail, de ses trois modes de formation par action ultime du bromure de phénylmagnésium sur les éthers phtalique, benzoylbenzoïque et sur la diphenylphtalide et enfin de la nature des produits intermédiaires qui prennent naissance dans les deux premiers modes de formation.

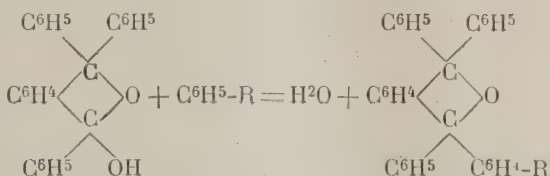


Propriétés. — Le triphényl-oxy-benzo-dihydrofurfurane se présente sous forme de petits cristaux blancs fondant à 118°, solubles dans la plupart des véhicules organiques. Par évaporation lente de ses solutions dans le sulfure de carbone, on obtient de magnifiques cristaux incolores et transparents qui ne se sont pas prêtés à des déterminations cristallographiques précises. Ils appartiennent au système monoclinique et comprennent les faces p , m , a^1 , et quelquefois b^1 ; tandis que les faces p et a^1 sont toujours très

développées, les faces b^1 manquent souvent ou sont très petites. Les cristaux sont souvent allongés dans le sens de l'orthodiagonale et se divisent facilement en deux suivant un plan perpendiculaire au plan de symétrie.

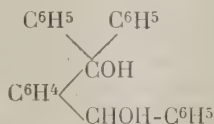
$$\begin{array}{lll} pa_1 = 96^\circ & pm = 106^\circ & mm = 63^\circ 20' \\ mb_1 = 128^\circ 30' & a_1b_1 = 115^\circ & pb_1 = 110^\circ \end{array}$$

L'acide sulfurique concentré dissout le triphényl-oxy-benzo-dihydro furfuran avec une coloration jaune peu accentuée. Grâce à la présence d'un hydroxyle carbinolique dans sa molécule, il est susceptible de se condenser avec les amines et les phénols en donnant les dérivés tétraphénylés du benzo-dihydro furfuran que nous décrirons plus loin :



Traité en solution alcoolique par l'amalgame de sodium il fixe deux atomes d'hydrogène avec rupture du noyau furfuranique, et donne l'o. benzhydryltriphénylcarbinol.

O. benzhydryltriphénylcarbinol :

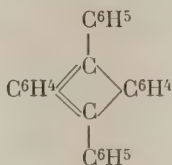


On chauffe au réfrigérant ascendant une solution alcoolique de triphényl-oxy-benzo-dihydrofurfuran en présence d'amalgame de sodium en excès. La fin de la réaction étant difficile à saisir et l'expérience ayant montré qu'on ne s'expose pas à obtenir des produits de réduction plus avancés en prolongeant l'opération, il est commode de continuer l'ébullition pendant vingt-quatre heures, temps plus que nécessaire pour que la réduction soit pratiquement terminée. La solution alcoolique est alors séparée de l'amalgame en excès, concentrée à moitié par distillation, puis additionnée d'eau jusqu'à trouble laiteux persistant. Le nouveau produit se dépose sous forme d'une poudre cristalline blanche que l'on reprend par le benzène bouillant. La solution benzénique séchée,

filtrée, concentrée et additionnée d'alcool bouillant abandonne par refroidissement l'o. benzhydryltriphénylcarbinol en petits cristaux blancs fondant à 150°, bien solubles dans la plupart des véhicules organiques.

Analyses. — (I) 0^{gr},2777 de substance ont donné 0^{gr},1514 d'H²O et 0^{gr},8630 de CO²; (II) 0^{gr},3441 de substance ont donné 0^{gr},1901 d'H²O et 1^{gr},0743 de CO² — calculé pour la formule C²⁶H²²O²: H 0/0, 6.01; C, 85.24 — trouvé: H 0/0, 6.05 et 6.13; C, 84.75 et 85.15.

Action de l'acide sulfurique concentré sur l'o.-benzhydryltriphénylcarbinol: diphénylanthracène:

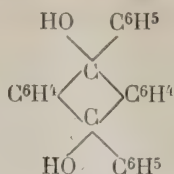


On traite par 20 cc. d'acide sulfurique concentré une solution de 10 gr. d'o. benzhydryltriphénylcarbinol dans le benzène bouillant. La liqueur benzénique jaunit et l'acide sulfurique se colore fortement en brun. On chauffe légèrement au bain marie. La transformation est intégrale et presque instantanée. On verse alors le contenu du ballon dans une grande quantité d'eau froide, sépare par décantation la couche benzénique qui est lavée à la soude, séchée, filtrée, fortement concentrée puis additionnée d'alcool bouillant. On obtient ainsi une abondante cristallisation de feuillets jaunes fondant à 240°, solubles dans le benzène, le toluène et l'acide acétique avec une fluorescence violette de toute beauté. Le produit est très soluble dans le sulfure de carbone qui l'abandonne par évaporation lente en octaédres volumineux d'un jaune ambré.

Analyses. — (I) 0^{gr},3153 de substance ont donné 0^{gr},1543 d'H²O et 1^{gr},0915 de CO²; (II) 0^{gr},2773 de substance ont donné 0^{gr},1372 d'H²O et 0^{gr},9536 de CO² — calculé pour la formule C²⁰H¹⁸: C 0/0, 94.55, H, 5.45 — trouvé: C 0/0, 94.41 et 93.79; H 5.43 et 5.49.

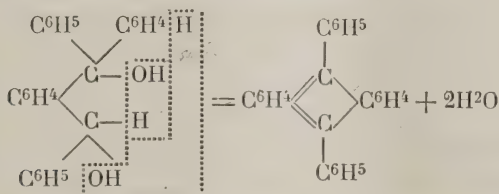
Le nouveau corps est un carbure en C²⁰H¹⁸ qui a pris naissance à partir de l'o. benzhydryltriphénylcarbinol par élimination de deux molécules d'eau; d'autre part, le point de fusion, la couleur, et la forme très caractéristique des cristaux obtenus au sein du sulfure de carbone, et enfin le fait qu'oxydé en solution

acétique par le bichromate de sodium il se transforme en dihydru-
drure d'anthracène- γ -dihydroxylé- γ -diphénylé symétrique :

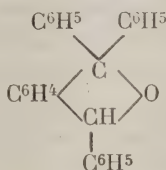


caractérisé par son point de fusion et par sa coloration bleu indigo
intense dans l'acide sulfurique concentré, nous permettent d'iden-
tifier notre carbure avec le diphénylanthracène décrit par l'un de
nous en collaboration avec M. A. Haller dans un précédent
mémoire (1).

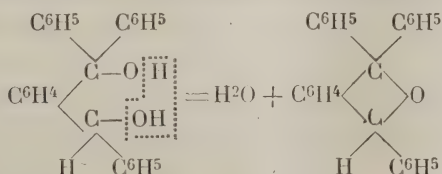
L'équation suivante rend compte de sa formation :



*Action de l'acide chlorhydrique sur l'o. benzhydryltriphényl-
carbinol : triphényl- α . α' -benzo- β . β' -dihydro- α . α' -furfurane.*



L'acide chlorhydrique agit également comme déshydratant sur
l'o. benzhydryltriphénylcarbinol; mais tandis que l'acide sulfu-
rique concentré conduit au diphénylanthracène par soustraction de
deux molécules d'eau, l'action de l'acide chlorhydrique est moins
énergique, il y a élimination d'*une seule molécule d'eau* et formation
d'un nouveau complexe furfuranique conformément à l'équation :



(1) HALLER et GUYOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. 31, p. 795.

On pourrait, il est vrai, interpréter d'autres façons le mécanisme de cette déshydratation, mais le fait que le nouveau corps oxydé par l'acide chromique en solution acétique reproduit le triphényloxybenzodihydrofurfurane décrit plus haut, établit d'une façon certaine que la déshydratation s'est effectuée dans le sens de l'équation précédente.

Préparation. — On dissout à chaud 30 gr. d'o. benzhydryltriphenylcarbinol dans 200 cc. d'acide acétique cristallisable, puis on ajoute à la solution limpide quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et on continue à chauffer au bain marie. La liqueur se remplit peu à peu de petits cristaux blancs dont la quantité augmente par refroidissement et addition d'eau. Après recristallisation dans l'alcool bouillant on obtient de petits feuillets blancs fondant à 120° facilement solubles dans la plupart des véhicules organiques. L'amalgame de sodium ainsi que le bichromate de sodium en solution acétique sont sans action sur ce composé; oxydé par l'acide chromique, il reproduit le triphényloxybenzodihydrofurfurane décrit plus haut. Au contact de l'acide sulfurique concentré il se comporte comme l'o. benzhydryltriphenylcarbinol dont il dérive et donne avec la même facilité le diphénylanthracène.

Analyses. — (I) 0^{gr},2734 de substance ont donné 0^{gr},1442 d'H₂O et 0^{gr},8957 de CO₂; (II) 0^{gr},3356 de substance ont donné 0^{gr},1759 d'H₂O et 1^{gr},1008 de CO₂ — calculé pour la formule C₂₆H₂₀O : H 0/0 5.74; C, 89.65 — trouvé : H 0/0, 5.86 et 5.82; C, 89.35 et 89.46.

(Institut chimique de Nancy.)

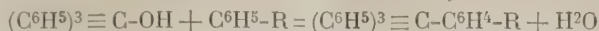
N° 78. — Contribution à l'étude des dérivés $\alpha.\alpha'$ -arylés du benzo- $\beta.\beta'$ -dihydro- $\alpha.\alpha'$ -furfurane (2^e partie); par MM. A. GUYOT et J. CATEL.

Produits de condensation du triphényloxybenzodihydrofurfurane avec les phénols et les amines aromatiques : dérivés tétra-phénylés du benzodihydrofurfurane. — MM. A.-V. Baeyer et Villiger (1) d'une part, Ullmann et Münzhuber (2) d'autre part, ont montré que le triphénylcarbinol se condense facilement par l'intermédiaire de son hydroxyle carbinolique avec les phénols et les

(1) *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 3018.

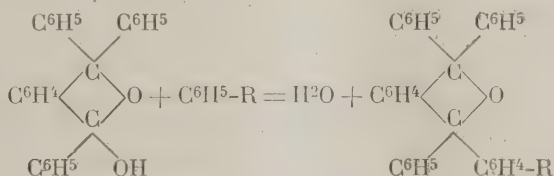
(2) *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 404.

amines aromatiques en donnant des dérivés du tétraphénylméthane conformément à l'équation :

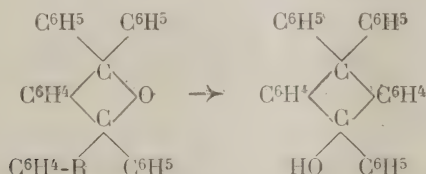


Le triphényloxybenzodihydrofurfurane décrit dans le mémoire précédent renfermant un hydroxyle de même nature, il était intéressant de le mettre en évidence en préparant des produits de condensation analogues.

Les essais tentés dans cette voie avec l'aniline, la diméthylaniline et le phénol ont pleinement réussi et nous ont conduits, dans les trois cas, avec des rendements sensiblement quantitatifs à des dérivés tétraphénylés du benzohydrofurfurane conformément à l'équation :



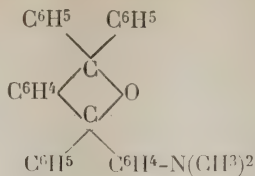
Indépendamment de l'intérêt qu'il y avait à caractériser ainsi nettement la présence d'un hydroxyle carbinolique dans le triphényloxybenzodihydrofurfurane, l'existence de ces composés présentait encore un intérêt d'un autre ordre au point de vue de l'obtention des dérivés du dihydrure d'anthracène γ -trisubstitués ; ils sont, en effet, isomères avec ces derniers.



et l'on pouvait espérer qu'il serait possible de passer de la forme benzofurfuranique à la forme anthracénique par transposition moléculaire.

Nous avons trouvé dans l'acide sulfurique concentré cet agent de transposition et nous avons pu préparer ainsi très facilement des dérivés anthracéniques γ -trisubstitués inconnus ou difficilement accessibles par une autre voie.

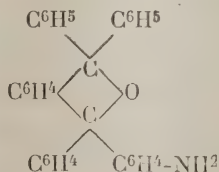
Paradiméthylamidotétraphényl- α,α' -benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furfurane.



A une solution bouillante de triphényloxybenzodihydrofurfurane dans l'acide acétique cristallisable on ajoute un léger excès de diméthylaniline et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On maintient l'ébullition jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur projetée dans l'acide sulfurique concentré s'y dissolve avec une coloration jaune orangé intense. On étend alors d'eau la solution acétique jusqu'à trouble laiteux persistant; la poudre cristalline qui se dépose par refroidissement et qui constitue le produit de condensation cherché est reprise par le benzène et précipitée par addition d'alcool. On obtient ainsi des feuillets d'un blanc pur fondant à 177° facilement solubles dans le benzène et l'éther, peu dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré dissout le produit avec une coloration jaune orangé intense en lui faisant subir une transposition moléculaire que nous étudions plus loin. Il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate dissociable par l'eau. Par addition d'une solution alcoolique de chlorure de platine à sa solution dans l'alcool chlorhydrique, on obtient une abondante cristallisation de feuillets jaunes constitués par un chloroplatinate répondant bien à la formule $(\text{C}^{34}\text{H}^{29}\text{ON})^2\text{H}^2\text{PtCl}^6$.

Analyse. — 0^{gr},3008 de substance ont donné 0^{gr},1715 d'H²O et 0^{gr},9643 de CO²; 0^{gr},6774 de chloroplatinate ont donné 0^{gr},0984 de platine — calculé pour les formules $\text{C}^{34}\text{H}^{29}\text{ON}$ et $(\text{C}^{34}\text{H}^{29}\text{ON})^2\text{H}^2\text{PtCl}^6$: H 0/0, 6.21; C, 87.37; Pt, 14.50 — trouvé: H 0/0, 6.33; C, 87.83; Pt, 14.53.

Paramidotétraphényl- α,α' -benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furfurane :

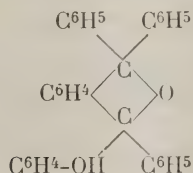


Ce composé s'obtient en remplaçant dans la condensation précé-

dente la diméthylaniline par le chlorhydrate d'aniline. Il importe d'employer l'amine sous forme de chlorhydrate; en négligeant cette précaution, on s'exposerait à obtenir un isomère du dérivé cherché, isomère dans lequel la condensation se serait effectuée par l'intermédiaire du groupe amidogène ainsi que l'ont montré MM. Ullmann et Münzhuber dans des cas analogues. La condensation est terminée quand une goutte de la liqueur se dissout en jaune orangé dans l'acide sulfurique concentré. Le p. amidotétraphénylbenzodihydrofurfurane se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche facilement soluble dans le benzène et l'éther, difficilement soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration jaune orangé. Traité par le nitrite de soude en solution dans l'alcool chlorhydrique, il s'est laissé diazoter et transformer en un colorant rouge par copulation avec le β -naphtol. Cette expérience met en évidence la présence d'un groupe aminogène dans notre produit et montre que nous avons bien entre les mains le composé dont nous avons donné plus haut la formule et non son isomère dans lequel la condensation se serait effectuée par l'intermédiaire du groupe amidé.

Analyses. — (I) 0^{gr},2949 de substance ont donné 0^{gr},1574 d'H²O et 0^{gr},9340 de CO²; (II) 0^{gr},2990 de substance ont donné 0^{gr},1508 d'H²O et 0^{gr},9636 de CO² — calculé pour la formule C³²H²⁵ON : H 0/0, 5.69; C, 87.47 — trouvé : H 0/0, 5.93 et 5.60; C, 87.21 et 88.05.

Paraoyxtétraphényl- α . α' -benzo- β . β' -dihydro- α . α' -furfurane :

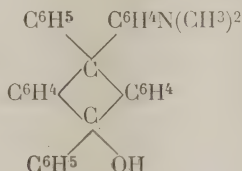


Ce composé s'obtient dans les mêmes conditions que les précédents en remplaçant la diméthylaniline ou l'aniline par le phénol; il est toutefois préférable d'employer l'acide sulfurique comme agent de condensation. Bien que possédant un hydroxyle phénolique, ce produit est insoluble dans les alcalis aqueux, mais il se dissout très facilement dans une solution alcoolique de potasse. En acidulant cette dernière solution, on le précipite sous forme de petits cristaux légèrement grisâtres, facilement solubles dans l'éther et le benzène, peu dans l'alcool. Il cristallise très bien dans un

mélange d'éther et d'éther de pétrole. L'acide sulfurique concentré le dissout également avec une coloration jaune orangé.

Analyse. — 0^{gr},3058 de substance ont donné 0^{gr},1499 d'H²O et 0^{gr},9736 de CO² — calculé pour la formule C³²H²⁴O² : H 0/0, 5.45; C, 87.24 — trouvé : H 0/0, 5.45; C, 86.83.

Diméthylamidotriphényloxydihydroanthracène :



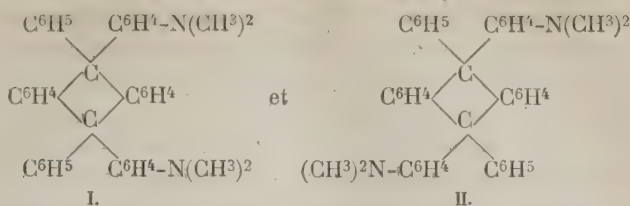
Les trois dérivés tétraphénylés du benzodihydrofurfurane que nous venons de décrire se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune orangé très intense; l'absence d'hydroxyle carbinolique dans leur molécule ne permettant pas de prévoir cette coloration, nous nous sommes demandés si ces composés n'éprouvaient pas, au contact de l'acide sulfurique concentré, une transposition moléculaire y faisant apparaître précisément cet hydroxyle carbinolique à la présence duquel on attribue généralement la cause de ces colorations. L'expérience a confirmé ces prévisions du moins dans le cas du diméthylamidotétraphényldihydrofurfurane, seul composé sur lequel nous avons étudié l'action de l'acide sulfurique concentré.

A une solution benzénique bouillante de diméthylamidotétraphényldihydrofurfurane, on ajoute un égal volume d'acide sulfurique concentré. Après quelques minutes de contact, on verse le produit de la réaction dans de l'eau glacée, puis on décante, sèche, filtre et concentre fortement la solution benzénique. On obtient ainsi une poudre cristalline blanche présentant la même composition centésimale que le produit primitif, mais fondant beaucoup plus haut (206°).

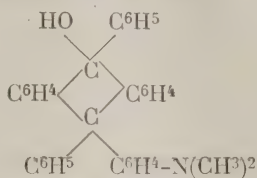
Analyse. — 0^{gr},2866 de substance ont donné 0^{gr},1622 d'H²O et 0^{gr},9170 de CO² — calculé pour la formule C³⁴H²⁹ON : H 0/0, 6.21; C, 87.37 — trouvé : H 0/0, 6.28; C, 87.26.

La constitution du nouveau composé ressort avec évidence de ce fait que, chauffé en solution acétique avec un léger excès de diméthylaniline, il reproduit le dihydrure d'anthracène γ-tétraphénylé tétraméthylkiamidé symétrique sous ses deux formes sté-

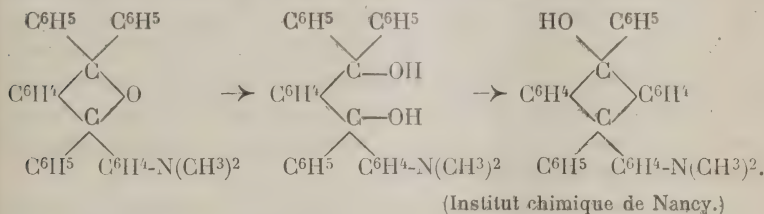
réoisomères *cis* et *trans* (form. I et II) décrites dans une précédente communication par MM. Haller et Guyot (1) :



Il ne peut donc être que le diméthylamidotriphényloxydihydroanthracène de formule

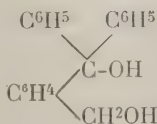


déjà entrevu par ces auteurs dans la condensation du dihydrure d'anthracène γ -diphénylé γ -dihydroxylé symétrique avec la diméthylaniline, et s'est formé par le processus suivant :



N° 79. — Contribution à l'étude des dérivés α . α' -arylés du benzo- β . β' -dihydro-furfurane (3^e partie) ; par MM. A. GUYOT et J. CATEL.

Action du bromure de phénylmagnésium sur la phtalide : o. méthyloltriphénylcarbinol :



Après avoir étudié l'action du bromure de phénylmagnésium sur les éthers phtalique et benzoylbenzoïque et sur la diphénylphta-

(1) HALLER et GUYOT, *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. 33, p. 375.

lide, il serait logique d'étudier l'action du même bromure sur la monophénylphtalide; nous réservons toutefois cette étude pour un chapitre spécial en raison de l'importance des corps formés dans cette réaction et nous examinons ici les corps formés dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur la phtalide. Cette action paraît être assez complexe et donner naissance à un certain nombre de composés. Mais quelles que soient les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous soyons placés, nous n'avons réussi à retirer qu'un seul corps défini de la masse semi cristalline qui constitue le produit brut de la réaction. Ce composé qui répond à la formule centésimale $C^{20}H^{18}O^2$ se forme avec un rendement représentant 40 0/0 du rendement calculé avec cette formule.

On laisse tomber goutte à goutte une solution benzénique de phtalide dans une solution étherée de bromure de phénylmagnésium; la réaction est terminée par une légère ébullition. Il est nécessaire de décomposer l'organomagnésien avec précaution, de n'ajouter que la quantité d'acide chlorhydrique strictement nécessaire pour dissoudre l'oxybromure de magnésium et de laver la solution benzénique avec de la soude pour éliminer les dernières traces d'acide minéral. Ces précautions sont indispensables pour éviter la formation du produit de déshydratation étudié plus loin. Par évaporation de l'éther et addition de ligroïne, on obtient une masse cristalline qui, après essorage et purification dans l'alcool, donne de petits cristaux blancs fondant à 159° , solubles dans la plupart des véhicules organiques.

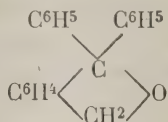
Le produit se transforme quantitativement en phénylanthracène au contact de l'acide sulfurique concentré et en diphenylbenzodihydrofurfurane au contact de l'acide chlorhydrique.

Analyses. — (I) $0^{gr},3047$ de substance ont donné $0^{gr},1751$ d' H^2O et $0^{gr},9249$ de CO^2 ; (II) $0^{gr},2918$ de substance ont donné $0^{gr},1665$ d' H^2O et $0^{gr},8840$ de CO^2 — calculé pour la formule $C^{20}H^{18}O^2$: H 0/0, 6.20; C, 82.76 — trouvé: H 0/0, 6.38 et 6.34; C, 82,78 et 82.62.

Ces analyses montrent que le nouveau produit a pris naissance par fixation de deux molécules de bromure de phénylmagnésium sur une de phtalide; mais on peut concevoir de différentes façons le mécanisme de cette fixation et envisager différentes formules de constitution pour le composé $C^{20}H^{18}O^2$. Toutefois, la formule de constitution exposée plus haut, d'après laquelle notre produit ne serait autre que l'o. méthyloltriphénylcarbinol est la seule capable de rendre compte de sa transformation en phénylanthra-

cène au contact de l'acide sulfurique concentré et en diphenylbenzodihydrofurfurane au contact de l'acide chlorhydrique.

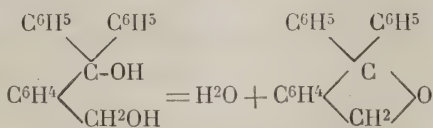
Action de l'acide chlorhydrique sur le méthyloltriphenylcarbinol : Diphenyl- α -benzo- β . β' -dihydro- α' -furfurane



A une solution acétique bouillante d'o. méthyloltriphenylcarbinol, on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on maintient l'ébullition pendant quelques heures. Après addition d'eau jusqu'à trouble laiteux persistant et refroidissement, on obtient une poudre cristalline blanche bien soluble dans la plupart des véhicules organiques qui l'abandonnent en feuillets blancs fondant à 93°.

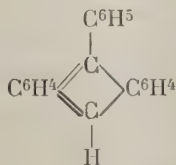
Analyse. — 0^{gr},2893 de substance ont donné 0^{gr},1562 d'H²O et 0^{gr},9330 de CO² — calculé pour la formule C²⁰H¹⁶O² : H 0/0, 5.88; C, 88.23 — trouvé : H 0/0, 6.00; C, 87.95.

Ce produit dérive donc du précédent par soustraction d'une molécule d'eau et formation d'un noyau furfuranique conformé-ment à l'équation :



Traité par l'acide sulfurique concentré, il se transforme quantitativement en phénylanthracène.

Action de l'acide sulfurique concentré sur le méthyloltriphenylcarbinol et sur le diphenylbenzodihydrofurfurane : phénylanthracène.



Le phénylanthracène a été décrit par A.-V. Baeyer (1) qui l'obtenait par distillation du phénylanthranol, de la diphenylphtalide

(1) A.-V. BAEYER, *Lieb. An.*, 1880, t. 202, p. 61.

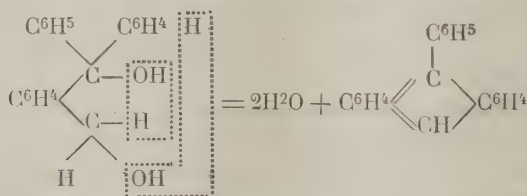
ou de l'acide triphénylméthane o. carbonique avec de la poudre de zinc.

Friedel et Crafts (1) ont également observé la formation de petites quantités de phénylanthracène dans l'action du benzène sur le chloroforme en présence de chlorure d'aluminium.

Aucun de ces procédés n'établit cependant d'une façon certaine la présence du noyau anthracénique dans le phénylanthracène.

Tout récemment, MM. Liebermann et Lindenbaum (2) ont songé à combler cette lacune en remontant du phénylanthracène à l'antraquinone par oxydation, et ils mentionnent qu'ils ont, en effet, obtenu de l'antraquinone avec de très mauvais rendements en faisant bouillir le phénylanthracène avec de l'acide chromique en solution acétique. Mais nous tenons à faire remarquer que Haller et Guyot (3) avaient antérieurement établi cette parenté en préparant directement le phényloxanthranol par condensation ménagée du bromure de phénylmagnésium avec l'antraquinone.

Nous sommes arrivés à réaliser deux nouvelles synthèses du phénylanthracène à rendement rigoureusement quantitatif dans l'action de l'acide sulfurique concentré et froid sur l'o. méthylol-triphénylcarbinol et sur son produit de déshydratation le diphenylbenzodihydrofurfurane, sans doute dans ce dernier cas avec formation intermédiaire d'o. méthyloltriphénylcarbinol à la suite d'une première hydratation. L'équation suivante rend compte de la formation du phénylanthracène à partir du carbinol :



Au lieu de faire agir l'acide sulfurique sur les produits solides, il est beaucoup plus commode d'agiter pendant quelques minutes une solution benzénique de ces produits avec de l'acide sulfurique concentré, en suivant le mode opératoire décrit dans un précédent mémoire au sujet de la préparation du diphenylanthracène.

Le phénylanthracène que nous avons obtenu a été identifié avec celui de A.-V. Baeyer par son point de fusion 152°, par l'analyse,

(1) FRIEDEL et CRAFTS, *Ann. de chim. et de phys.*, 6^e série, 1884, t. 4, p. 495.

(2) *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 1803.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 795.

par la combinaison rouge qu'il forme avec l'acide picrique et enfin par sa transformation par oxydation en phényloxanthranol dont la solution rouge fuchsine dans l'acide sulfurique concentré est très caractéristique.

Analyse. — 0^{gr},2946 de substance ont donné 0^{gr},1494 d'H²O et 1^{gr},0118 de CO² — calculé pour la formule C²⁰H¹⁴ : H 0/0, 5.51 ; C 0/0, 94.49 — trouvé : H 0/0, 5.63 ; C, 94.26.

(Institut chimique de Nancy).

**N° 80. — A propos du dosage de l'acide tartrique industriel ;
par M. P. CARLES.**

Lorsque nous avons publié la première partie de ce travail (1), nous ignorions que la question était à l'ordre du jour du Congrès de chimie de Rome et que M. Mehren, chimiste tartrier de Naples, était rapporteur de la commission chargée d'étudier le même sujet. Voilà pourquoi, après avoir pris note de nos observations, il nous a soumis, à son tour, l'étude de quelques détails opératoires, sur lesquels voici notre avis :

1° Acidulation du tartrate neutre.

(Doit-elle être faite à froid ou à chaud?)

A chaud. — Il est incontestable qu'à chaud, il y a très vive effervescence, qui expose non seulement à des pertes par projection, mais aussi à des entraînements d'acide acétique par volatilisation. Au surplus, voici ce que dit l'expérience :

Dans 5 capsules tarées, on a pesé 1^{gr},50 de bitartrate chimiquement pur de synthèse, 4^{cc},5 d'acide chlorhydrique dilué à 1.10 de D (et non d'acide chlorhydrique ordinaire) 3.60 de carbonate de potasse en solution, et finalement on a fait évaporer chaque liquide au bain-marie.

A à 20 gr. ; B à 15 gr. ; C à 13 gr. ; D à 9 gr. ; E à 7 gr. ; et, dans chaque capsule sortant du bain-marie, on a ajouté 3 cc. d'acide acétique cristallisable. Puis on a agité pendant un quart d'heure sans discontinuer. Enfin, on a précipité par 100 cc. d'alcool à 95° et lavé jusqu'à neutralité absolue.

Or, chaque essai a invariablement fourni 99.80 0/0 du bitartrate mis en œuvre.

(1) Voir *Bull. Soc. Chim.* 1906, p. .

A froid. — Dans des conditions similaires, on a refait la même expérience, avec cette seule différence que l'acide acétique a été ajouté après 1/4 d'heure de refroidissement des capsules.

Cette fois A a bien fourni 99.80 0/0 mais les 4 autres 100 0/0.

Notons qu'ici les lavages paraissent plus aisés et plus rapides.

2° A quel poids la solution de tartrate neutre de potasse doit-elle être réduite?

Les expériences qui précèdent disent que la réduction doit aller de 15 à 13 gr. comme extrêmes limites dans les deux sens.

3° Proportion d'acide acétique à employer.

Y a-t-il avantage à ajouter 4 et 5 cc. d'acide acétique au lieu de 3?

Non, car, si dans une nouvelle série d'expériences pareilles à celles ci-dessus, on ajoute 4 cc. au lieu de 3, on trouve exactement 100 0/0; mais avec 5 cc. on trouve 100.4 0/0 à cause de la difficulté plus grande que l'on a à enlever l'acide acétique en excès. Dans le cas de lies gommeuses, ce grand excès d'acide acétique inutile deviendrait nuisible à la vérité. On ne devra pas oublier de préciser acide acétique cristallisable.

4° Agitation d'inégale durée.

Puisque cette agitation a pour but de faire dégager l'acide carbonique d'abord [acide qui favorise la dissolution du tartre (Carles)] et de faire disparaître la sursaturation de la liqueur en tartre, y a-t-il opportunité à la porter de 5 à 10 ou à 15 minutes?

Des expériences directes et spéciales que nous avons faites à ce sujet, à trois reprises différentes, et comme ci-dessus, nous ont montré chaque fois que les résultats obtenus après 5, 10 et 15 minutes d'agitation étaient peu différents; mais que ceux qui venaient après 10 minutes étaient les plus réguliers.

5° Influence du phosphate de chaux.

Le phosphate de chaux que renferment certaines lies est-il susceptible de fausser leur titre en acide tartrique?

En ajoutant à un tartre pur comme ci-dessus 5 0/0 de phosphate de chaux des os, nous avons constaté que son influence est nulle sur le résultat final, quel que soit l'indicateur employé; mais à la condition absolue de se servir, dans cette opération, du même indicateur choisi pour le titrage primitif de la liqueur sodique, et de

se placer dans des conditions pareilles de poids de matière, de volume de liquide, de température; car les deux indicateurs ne peuvent se suppléer l'un l'autre.

6° *Influence du phosphate de fer* (Carles.)

Mais si, dans l'expérience précédente, on remplace le phosphate de chaux par celui de fer, on constate une perte de tartre de 1 0/0 environ. Pareille perte arrive également avec les autres sels de fer à acide minéral ou organique; mais non pas avec le fer végétal, même tel qu'il existe en dissolution chlorhydrique sous forme de pigment du raisin soluble ou insoluble dans le vin.

7° *Influence de l'alumine* (Carles.)

L'alumine pure, aux doses de 5 0/0, est aussi capable de diminuer les rendements du tartre au Goldemberg de 2 0/0 environ. Cette observation intéresse surtout certaines lies espagnoles.

Ces actions du fer et de l'alumine sur l'acide tartrique, qui sont bien connues en analyse chimique, constituent le côté faible de la méthode Goldemberg; mais elles ont moins d'importance qu'on ne le suppose tout d'abord, parce que pareille chose arrive à l'usine. Ce sont là, en effet, l'alumine et, plus encore, le fer peut-être, qui accumulent dans les eaux mères ces masses de tartrates et d'acide tartrique incristallisables qu'on ne peut récupérer qu'en enlevant d'abord le fer.

Résumé.

Dans l'essai des matières tartreuses mixtes par la méthode Goldemberg et Géromon.

1° L'évaporation de la solution de tartrate alcalin de potasse peut être faite à volonté de 15 à 13 gr.;

2° L'addition de l'acide acétique glacial peut aller de 3 à 4 cc., selon les besoins présumés;

3° Cette addition doit avoir lieu à froid;

4° L'agitation du mélange doit durer 10 minutes;

5° La présence du phosphate de chaux ne modifie pas sensiblement les rendements, quel que soit l'indicateur;

6° La présence du phosphate de fer donne lieu à une perte de tartre voisine de 1 0/0;

7° La présence de l'alumine peut élever cette perte à 2 0/0.

Nouvelle rédaction proposée de la méthode Goldemberg et Géromon, pour le dosage de l'acide tartrique total des lies et tartres mixtes.

Lies. — 6 gr. de lies, provenant d'un échantillon bien uniformisé, et réduites en poudre très fine sont mises à digérer pendant une heure avec 9 cc. d'acide chlorhydrique dilué à 1,10 de densité (1). On opère à la température ambiante. On remue de temps en temps; puis on ajoute un égal volume d'eau, on laisse digérer une heure encore en continuant à agiter entre temps.

Toute la masse est alors versée dans un ballon jauge de 100 cc. et celui-ci est rempli jusqu'au trait de jauge au moyen d'eau distillée ayant servi à rincer le verre précédent. Après agitation énergique, on verse le tout sur un filtre plissé sec et le liquide filtré est reçu dans un flacon également sec.

On mesure 50 cc. de ce liquide, après s'être assuré que la mesure de 50 représente exactement la moitié de celle de 100; et on les verse dans un vase conique contenant déjà (2) 18 cc. d'une solution de carbonate de potasse (10 cc. 2 gr. de carb. de potasse). On agite à la main, puis on chauffe progressivement et enfin on fait bouillir de 15 à 20 minutes. La durée est proportionnelle à la quantité de tartrate de chaux en présence. Le vase est fermé avec un petit entonnoir. Au moment voulu, on verse sur un filtre à aspiration, on recueille dans une capsule de porcelaine tarée, et on lave à l'eau bouillante, vase conique et filtre jusqu'à neutralité. Le liquide additionné de quelques gouttes de phénolphtaléine doit être alcalin.

La capsule portée sur un bain-marie est chauffée jusqu'à ce que le liquide soit réduit à 15 cc. au moins et sans aller au delà de 13 cc. On laisse refroidir un quart d'heure et on ajoute de 3 à 4 cc. d'acide acétique cristallisable à 1064 de densité; on agite pendant 10 minutes sans arrêt.

A ce moment, on peut continuer l'opération sans délai ou l'arrêter jusqu'au lendemain, si on le désire. Cependant, si on a affaire à des lies impures, gommeuses ou pectineuses, difficiles à priver de l'acide acétique, il vaut mieux ne pas arrêter l'opération et pratiquer tout de suite les précipitations et lavages.

A cet effet, on verse dans la capsule 100 cc. d'alcool à 96 ou 94°

(1) Cet acide est formé de 1 litre d'acide à 1.174 de densité ou 22 Baumé et 800 d'eau.

(2) Il est utile de mettre la solution acide sur le carbonate et non de faire l'inverse.

au moins et l'on remue pendant 5 minutes, afin de rendre le précipité granuleux et cristallin. On laisse déposer et on décante l'alcool surnageant dans un filtre conique à aspiration. Sur le dépôt, on ajoute 10 cc. environ d'alcool neuf ci-dessus, on lave la capsule, on laisse déposer, on décante sur le filtre et on recommence ainsi une dizaine de fois; à ce moment, on passe le reste du dépôt sur le filtre et on continue les lavages jusqu'à ce que 2 papiers bleus de tournesol mouillés, l'un avec l'alcool pur, l'autre avec l'alcool de lavage, donnent en séchant la même teinte neutre.

Finalement, le précipité avec son filtre est reporté dans la capsule. On l'arrose avec 100 cc. d'eau distillée, on porte une minute à l'ébullition; et on titre aussitôt avec une solution de soude. Celle-ci a dû être titrée de façon telle que 50 cc. saturant 1 gr. de bitartrate de potasse de synthèse chimiquement pur, dissous lui-même dans 100 gr. d'eau distillée bouillante (1).

On se sert d'une burette dont chaque cc. est divisé par dixième et comme indicateur de la phtaléine du phénol.

Pour les lies, on applique la correction ordinaire, soit pour un rendement de 20 0/0 on déduit 0.70 et pour un rendement de $20 + n$ on déduit $0,70 + (n \times 0,2)$.

Tartres. — Pour l'analyse des tartres bruts et des tartrates de chaux, on emploie 3 gr. de substance au lieu de 6. Tous les détails opératoires sont les mêmes, mais à la fin on ne fait pas de correction.

N° 81. — Action du fluorure de sodium sur les méthémoglobines obtenues à l'aide de globine et d'hématine; par J. MOITESSIER.

Nous avons montré avec Bertin-Sans (2) que la globine et l'hématine pure étaient susceptibles de se combiner en donnant de la méthémoglobine, protéide très voisin de l'oxyhémoglobine, méthémoglobine pouvant être transformée à son tour en hémoglobine, oxyhémoglobine, carboxyhémoglobine, etc...

(1) On se rapprochera cependant davantage de la vérité en titrant la liqueur sodique séparément avec grammes . 1.50 — 1.00 — 0.75 — 0.50 de bitartrate pur dissous dans 100 gr. d'eau et 10 gouttes de liqueur de phtaléine. On prendra note de ces divers titres et on appliquera celui qui se rapprochera le plus du poids du bitartrate de potasse pur existant dans la matière inconnue mise en œuvre.

(2) *Comptes rendus*, avril 1892 et *Bull. Soc. chim.*, 1893, p. 243.

Cette combinaison et ces transformations ont été établies en se basant sur les caractères spectroscopiques des composés formés. Comme ceux-ci ne s'obtiennent qu'en solution étendue, qu'ils sont difficilement cristallisables et très altérables, nous n'avons pas pu les obtenir à l'état cristallisé. Aussi, malgré l'abondance des preuves déjà données à l'appui de la formation synthétique de la méthémoglobine, ai-je tenu à fournir une preuve nouvelle, en étudiant comment se comporte la méthémoglobine de synthèse en présence du fluorure de sodium.

Il résulte, en effet, des observations de Menzies (1) et des recherches récentes de Ville et Derrien (2) que, par l'action du fluorure de sodium sur les solutions acides de méthémoglobine, les bandes d'absorption sont déplacées vers le violet : le milieu de la bande située dans le rouge passe du λ 633 au λ 612 et l'intensité de cette bande augmente, ainsi que la netteté de ses bords. En soumettant à l'action du fluorure de sodium les solutions de méthémoglobine obtenue synthétiquement avec globine et hématine provenant d'une même oxyhéoglobine, j'ai observé la transformation de spectre d'absorption décrite plus haut et considérée par Ville et Derrien comme due à la formation de méthémoglobine fluorée.

On sait que les oxyhéoglobines des diverses espèces animales présentent des différences notables dans leurs propriétés, autres que leurs propriétés optiques, et dans leur composition chimique. Les différences dans la composition chimique de ces protéides portent surtout sur la globine, mais aussi sur l'hématine, comme l'ont montré Cazeneuve et Breteau (3) pour l'hématine de bœuf de cheval et de mouton. Nous avons montré avec Bertin-Sans (4) qu'on peut obtenir par synthèse des méthémoglobines mixtes en combinant la globine d'un animal, du bœuf par exemple, avec l'hématine d'un animal d'une autre espèce, comme le cheval. Ces méthémoglobines artificielles, qui doivent certainement différer des méthémoglobines naturelles par leur composition chimique, leur sont absolument semblables au point de vue des propriétés optiques ; j'ai vérifié qu'elles sont également susceptibles de former, avec le fluorure de sodium, la combinaison fluorée caractérisée par le déplacement et l'augmentation d'intensité de la bande située dans le rouge.

(1) *Journal of Physiol.*, 1895.

(2) *Comptes rendus*, 1905. t. 140, p. 743 et 1196.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1899, t. 21, p. 373.

(4) *Ibid.*, 1893, t. 9, p. 721.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 JUIN 1906.

Présidence de M. A. GAUTIER, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. VIGOUROUX (E.), professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux ;

M. LIEUTIER (Marcel), licencié ès sciences, 9, rue Pavillon, à Marseille ;

M. GAULT (Henri) docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des sciences, 10, rue Sonnini, à Nancy.

Est proposé pour être membre résident :

M. POULARD, pharmacien, 61, boulevard Malesherbes, présenté par MM. BÉHAL et MOUREU.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert ;

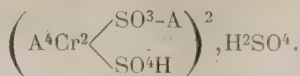
Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach ;

Proceedings of the Meeting of Indag., avril 27, de la Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

M. QUENNESSEN a déposé un pli cacheté à la date du 28 mai 1906.

M. COLSON a préparé des sels chromiques acides, dans lesquels l'eau de cristallisation est remplacée par des molécules d'acides. Il traite par le gaz sulfureux une dissolution froide de CrO_3 dans l'anhydride acétique ou mieux dans un mélange d'anhydride et d'acide.

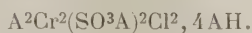
Le solide vert qui se dépose est un dérivé du sesquioxyde de chrome, et la formule suivante s'accorde avec les analyses :



A représentant le radical $C^2H^3O^2$ de l'acide acétique.

La thermochimie indique la présence d'acide sulfurique libre (dissocié par l'eau) dans les dissolutions récentes de ce composé.

Si l'on remplace l'anhydride chromique CrO^3 par le chlorure de chromyle, on obtient encore un dépôt vert, insoluble dans l'acide acétique et soluble dans l'alcool. Ce corps dérive aussi du sesquioxyde Cr^2O^3 . L'analyse et l'étude de ses propriétés conduisent à le représenter par la formule



Ce résultat paraît indiquer une sorte de dissymétrie dans la constitution du chlorure de chromyle, car la moitié du chlore initial a disparu. Or, dans la formule Cr^2X^6 généralement admise pour exprimer les sels chromiques, l'atome de chrome est au moins tétravalent. Si l'on transporte cette tétravalence dans les composés

acides, l'anhydride chromique s'écrit $O = Cr \begin{array}{l} \swarrow O \\ | \\ \searrow O \end{array}$ et le chlorure de

chromyle devient $O = Cr \begin{array}{l} \swarrow O-Cl \\ | \\ \searrow Cl \end{array}$, et l'on s'explique que dans notre réaction, faite à froid, les deux atomes de chlore agissent cependant d'une manière différente.

M. VILA, en collaboration avec M. PIETTRE, présente une communication sur l'*hématine cristallisée*.

L'analyse chimique de cette préparation montre que la substance étudiée contient une quantité considérable de matière grasse qui a pu être isolée, dont la composition se rapproche de celles des acides en C^{16} .

L'acétylhémine de Nencki se cède de la même façon et contient en outre, et suivant la préparation, des quantités variables de Cl, ainsi que des traces de S.

A propos d'un de leurs mémoires précédemment publiés et au sujet de la récente communication de MM. Ville et Derrien, sur la recherche du fluor dans les produits alimentaires, MM. Piettre et Vila font remarquer que les composés fluorés ne créent point la bande d'absorption $\lambda = 612$ dans le spectre des solutions de sang

ou d'oxyhémoglobine, mais que ces composés ont la propriété de transporter une bande existant déjà à $\lambda = 634$ et de la fixer à $\lambda = 612$.

Ils rappellent que ce transport s'effectue pour une dose de $\frac{1}{200.000}$ de NaF en solution, mais ils ajoutent qu'il est prématuré d'appliquer cette méthode à la recherche légale des antiseptiques fluorés, étant donné que la présence de phosphate peut masquer complètement cette réaction dans certains cas.

M. DELÉPINE expose ses recherches sur le sel vert d'iridium $\text{Ir}^2(\text{SO}^4)^3 + 3\text{SO}^4\text{K}^2$ décrit par M. Lecoq de Boisbaudran. Il le considère comme le sel de potassium de l'acide trivalent iridotrisulfurique $\text{Ir}^2(\text{SO}^4\text{H})^3$.

Il en décrit la préparation à partir des chloroiridates et chloroiridites de potassium et d'ammonium. L'observation que les sels vert et brun, formés dans l'action de l'acide sulfurique seul, sont transformables en ce sel vert-bleu avec un bon rendement par le bisulfate de potassium, a conduit M. Delépine au procédé de préparation suivant : la solution concentrée de chloroiridite est bouillie avec de l'acide sulfurique jusqu'à dissolution complète ; on a ajouté un peu de sulfate d'ammonium qui précipite le platine, s'il y en a ; la solution sulfurique est transformée à chaud par addition de SO^4K^2 en bisulfate, puis chauffée progressivement jusqu'à $520-530^\circ$. A ce moment, on coule la masse vert-bleu obtenue, on la pulvérise et lève à l'eau qui laisse le sel vert-bleu $\text{Ir}(\text{SO}^4\text{K})^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. On le fait recristalliser à chaud dans l'eau distillée.

Ce sel se conduit comme un sel complexe à radical acide trivalent. Son potassium est échangeable en tout ou en partie avec d'autres métaux. Ses solutions sont très stables en milieu acide, mais deviennent violettes en milieu alcalin et libèrent alors de l'acide sulfurique, en même temps qu'elles déposent un oxyde violet dont la nature et la formation ne pourront être établies que par de nouvelles expériences.

La plupart des réactions de l'iridium sont dissimulées : pas de précipitation de métal avec l'acide formique, le zinc, etc. L'hydrogène sulfuré transforme la solution bleue en une solution jaunâtre opalescente que les oxydants font virer en un violet-bleu très intense ; cette réaction appelle de nouvelles recherches, car la décoloration par H_2S n'est guère explicable avec la formule $\text{Ir}(\text{SO}^4\text{K})^3$.

M. Delépine indique aussi que le meilleur moyen de transfor-

mer les chloroiridates ou chloroiridites consiste à les traiter par l'oxalate correspondant. Avec le sel d'ammonium, la solution concentrée à chaud donne, soit $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)^3, \text{H}_2\text{O}$, soit $\text{IrCl}_5(\text{NH}_4)^2$; ces sels cristallisent exempts de platine, celui-ci étant alors transformé en $\text{PtCl}_4(\text{NH}_4)^2$ non isomorphe.

M. L. QUENNESSEN expose ses recherches sur l'attaque du platine par l'acide sulfurique pur, à divers états de concentration. Ses expériences ont été effectuées en tubes scellés vers 400° , 1° dans une atmosphère d'oxygène, 2° dans le vide.

Avec l'acide à 94 0/0 de SO^4H_2 , le platine impur ou platine du commerce est attaqué d'une façon très notable dans l'oxygène, tandis que le platine pur l'est beaucoup moins.

Dans le vide, au contraire, l'action est presque nulle; l'oxygène intervient donc ici dans la réaction.

Avec un acide contenant de l'anhydride, ou même d'un titre supérieur à 96,75 0/0 de monohydrate (comme il se produit dans ce dernier cas, ainsi que l'a démontré Dittmar, une dissociation de SO^4H_2 en $\text{SO}^3 + \text{H}_2\text{O}$), c'est alors l'anhydride en présence qui fournit l'oxygène nécessaire à l'oxydation, ce que prouve d'ailleurs la formation d'acide sulfureux.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 82. — Sur la lactonisation des acides α diméthylés $\beta\gamma$ non saturés par MM. E.-E. BLAISE, et A. COURTOT.

Les travaux de Fittig ont montré que les acides non saturés $\beta\gamma$, chauffés dans certaines conditions avec l'acide sulfurique se transforment en γ lactones.

Les essais que nous avons faits avec les acides α diméthylés $\beta\gamma$ non saturés nous ont amené à diviser, au point de vue de la lactonisation, ces acides non saturés en trois catégories : 1° les acides du type $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO}_2\text{H}$; 2° les acides du type $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, dans ces deux cas R désignant un radical monovalent acyclique; 3° les acides renfermant un noyau phénolique.

Acides du type $R-CH=CH-C(CH_3)_2-CO^2H$. Ces acides soumis à l'action de l'acide sulfurique, se lactonisent facilement. Nous n'avons étudié qu'un seul acide de ce type, l'acide diméthylpropénylacétique qui donne la diméthylvalérolactone, toutefois la règle que nous énonçons est susceptible de généralisation. En effet, les acides alcoyloxy-pivaliques, dont la déshydratation engendrerait un acide non saturé $\beta\gamma$ de ce type, donnent facilement lieu à une transposition en γ de l'oxydrile β sous l'influence de l'acide sulfurique et le produit final de la réaction est la γ lactone. C'est la réaction que donnent l'acide diméthylisopropylhydracrylique (1), l'acide diméthylisobutylhydracrylique (2), l'acide diméthylhexylhydracrylique (3).

Acides du type $CH_2=CR-C(CH_3)_2-CO^2H$. L'acide sulfurique, employé dans les conditions indiquées par Fittig, fixe une molécule d'eau sur les acides de ce type, l'oxyhydrile se fixant en β par rapport au carboxyle; il se forme donc dans une première phase l'acide alcoyloxy-pivalique qui a servi à préparer l'acide non saturé. L'action ultérieure de l'acide sulfurique décompose ces acides-alcools, comme nous l'avons déjà indiqué, en acide carbonique et carbure non saturé. Dans ce groupe d'acides non saturés, l'acide diméthylvinylacétique et l'acide diméthylisopropénylacétique ont été étudiés antérieurement (1).

Acides α diméthylés $\beta\gamma$ non saturés renfermant un noyau phénolique. — Ces acides résistent très bien à l'action de l'acide sulfurique employé dans les conditions de Fittig; il se forme des traces de carbure, mais la presque totalité de l'acide reste inattaqué. C'est ainsi que réagissent l'acide α diméthyl β phénylvinylacétique et l'acide α diméthyl δ benzylvinylacétique.

En résumé, il existe toute une catégorie d'acides non saturés $\beta\gamma$ qui ne se lactonisent point sous l'action de l'acide sulfurique. Ce fait est remarquable car il montre que la règle donnée par Fittig pour la diagnose des acides non saturés $\alpha\beta$ n'a pas un caractère de généralité absolue.

Lactonisation de l'acide diméthylvinylacétique.

Action de l'acide sulfurique. — Nous avons traité l'acide diméthylvinylacétique par l'acide sulfurique dans les conditions indi-

(1) RÉFORMATSKY, *J. Ph. Ch. russe*, t. 28, p. 25.

(2) KUKULESKO, *J. Ph. Ch. russe*, t. 28, p. 294.

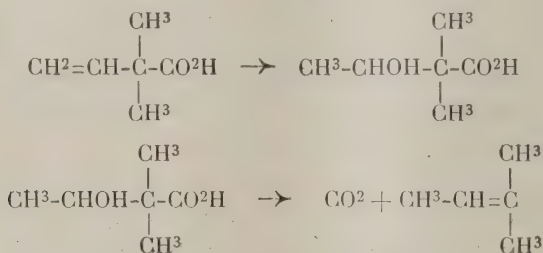
(3) BARIŁOWICZ, *J. Ph. Ch. russe*, t. 28, p. 360.

(4) A. COURTOT, *Bull. Soc. chim.*, t. 34, p. 114 et 298.

quées par Fittig. Lorsqu'on chauffe le mélange, brusquement la couche d'acide non saturé se dissout dans l'acide sulfurique, puis la masse noircit et charbonne en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique et qu'il se forme du triméthyléthylène.

Afin d'isoler le produit intermédiaire de la réaction, nous avons fait un autre essai en arrêtant l'opération immédiatement après dissolution de l'acide non saturé dans l'acide sulfurique; on verse alors le mélange dans l'eau que l'on sature de sulfate d'ammoniaque et que l'on lave à l'éther. Ce dissolvant entraîne un liquide visqueux qui bout sans décomposition à 140° sous 10 mm. et qui est de l'acide méthyloxy-pivalique. Cet acide, amorcé au moyen d'un cristal d'acide méthyloxy-pivalique, cristallise aussitôt et fond à 31°; d'autre part, il donne une phényluréthane fusible à 129°, ce qui démontre également son identité avec l'acide méthyloxy-pivalique.

Le mécanisme de la réaction de l'acide sulfurique sur l'acide diméthylvinylacétique est donc le suivant :

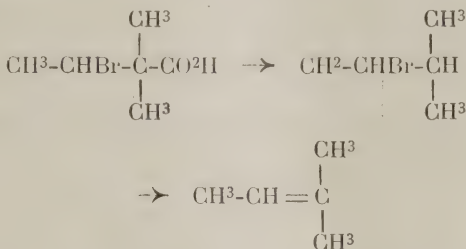


Essai de lactonisation au moyen des hydracides. — Pour essayer d'arriver à la lactone, nous avons fixé les hydracides sur la liaison éthylénique de l'acide diméthylvinylacétique et nous avons fait réagir les acides halogénés obtenus sur les carbonates alcalins.

La fixation d'acide bromhydrique se fait en agitant 24 heures un mélange d'acide non saturé et de 5 fois son poids d'acide bromhydrique fumant; en versant le tout sur de la glace, l'acide halogéné se prend en une masse pâteuse que nous avons fait réagir sur les carbonates alcalins. Pour cela l'acide bromé est mis dans un ballon surmonté d'une colonne suivie d'un réfrigérant puissant et d'un ballon refroidi au moyen de chlorure de méthyle; on fait tomber goutte à goutte, dans le ballon, une solution de deux molécules de carbonate de potasse en chauffant doucement au bain-marie. Il se dégage un gaz qui est de l'acide carbonique et, peu à peu, il se condense dans le ballon refroidi un carbure qui bout à 37-38° et qui est du triméthyléthylène.

La réaction terminée, on acidifie la solution aqueuse par l'acide sulfurique étendu et on l'épuise largement à l'éther; elle cède à ce dissolvant un liquide neutre à l'odeur lactonique qui bout à 84° sous 13 mm. qui est de l' $\alpha\alpha$ diméthylbutyrolactone.

Les produits de cette réaction montrent que l'acide bromhydrique se fixant sur l'acide diméthylvinylacétique place son atome d'halogène partie en β et partie en γ par rapport au carboxyle. L'acide γ bromé réagit normalement sur les carbonates alcalins en donnant la γ lactone; quant à l'acide β bromé, il perd son carboxyle puis une molécule d'acide bromhydrique en donnant un carbure non saturé par le mécanisme suivant :



L'acide iodhydrique réagit également bien sur l'acide diméthylvinylacétique, mais l'atome d'iode se fixe uniquement en β . L'acide β iodé cristallise bien dans le pétrole 20-40°: il fond à 44° et est identique à l'acide méthyl iodopivalique. Réagissant sur les carbonates alcalins, cet acide halogéné donne uniquement du triméthyléthylène, ce qui vérifie sa constitution.

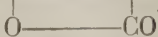
Dibromure du triméthyléthylène $\text{CH}^2\text{-CHBr-CBr}$. — La dé-

composition de l'acide $\alpha\alpha$ diméthyl β iodobutyrique donne du triméthyléthylène complètement pur et bouillant entièrement entre 37 et 38° sous la pression atmosphérique.

Nous avons caractérisé ce carbure au moyen de son dibromure qui bout à 57° sous 14 mm. et fond à 7°.

Analyse. — Subst., 2843; AgBr 4637; Br 0/0, 69.40 — calculé: $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Br}^2$, Br 0/0, 69.56.

$\alpha\alpha$ diméthylbutyrolactone $\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-C-CH}^3$. — Nous avons vu



que cette lactone s'obtient par action des carbonates alcalins sur l'acide $\alpha\alpha$ diméthyl γ bromobutyrique.

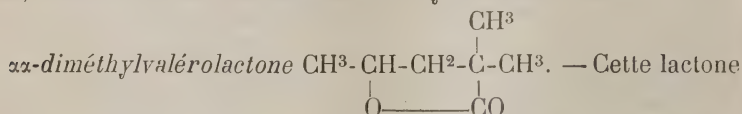
C'est un liquide à odeur prononcée qui bout à 84° sous 13 mm., 194° sous la pression atmosphérique; par refroidissement elle cristallise pour fondre ensuite à 6°.

Analyse. — Subst., 1974; CO₂, 4554; H₂O, 1600; C 0/0, 62.92; H, 9.06 — calculé : C⁶H¹⁰O₂, C 0/0, 63.15; H, 8.80.

Lactonisation de l'acide diméthylpropénylacétique.

Action de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique, employé dans les conditions indiquées par Fittig, agit sur l'acide diméthylpropénylacétique pour le lactoniser intégralement et donner la diméthylvalérolactone.

Lactonisation au moyen des hydracides. — L'acide diméthylpropénylacétique fixe facilement l'acide iodhydrique et donne l'acide α diméthyl γ iodovalérique. Cet acide cristallise bien, mais il est très instable et, même à la température ordinaire, il perd peu à peu de l'acide iodhydrique; réagissant sur les carbonates alcalins, il donne immédiatement la diméthylvalérolactone.



avait déjà obtenue par Anschütz et Gillet (1) qui la préparèrent par réduction de l'acide diméthyllévulique. Comme nous l'avons vu, on l'obtient facilement par lactonisation de l'acide diméthylpropénylacétique. Par recristallisation dans le pétrole 40-60°, elle donne de magnifiques cristaux très réfringents qui fondent à 52°.

Analyse. — Subst., 2001; CO₂, 4799; H₂O, 1687; C 0/0, 65.36; H, 9.43 — calculé : C⁷H¹²O₂, C 0/0, 65.62; H, 9.37.

Comme nous l'exposerons plus loin, à propos de la constitution des acides-aldéhydes γ, il était intéressant pour nous de savoir quelle diminution de volume moléculaire éprouvait l'acide diméthylisopropénylacétique par le fait de sa lactonisation. Le volume moléculaire de la diméthylvalérolactone, pris en solution toluénique à 20°, a été trouvé égal à 130.44 : le volume moléculaire de l'acide non saturé calculé à l'aide des coefficients de Traube serait de 138.9; la lactonisation de l'acide diminue donc de 8.46 son volume moléculaire.

Volume moléculaire. — Toluène D²⁰ = 0,86597, subst. : 1,2135, toluène 32,170, solution D²⁰ = 0,86969, volume moléculaire trouvé : V_m = 130,44 — calculé : 138.9.

(1) ANSCHÜTZ et GILLET, *Annales*, t. 247, p. 107.

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{Triméthylglutarimide } \text{CH}^3\text{-CH-CH}^2\text{-C-CH}^3. \\ | \qquad | \\ \text{CO-NH-CO} \end{array}$$

— Nous avons

chauffé pendant 12 heures à 300° un mélange à poids égaux de diméthylvalérolactone et de cyanure de potassium renfermé dans un tube scellé; il s'est ainsi formé le α diméthyl γ cyanovalérate de potassium. Ce nitrile, hydraté au moyen de l'acide chlorhydrique, nous a donné non pas l'acide triméthylglutarique mais la triméthylglutarimide.

Cette imide est un corps solide, facilement sublimable que nous avons fait recristalliser dans l'éther et qui fond à 139°.

Analyse. — Subst. : 2615; N, 20^{cc}, 1 (7° 732^{mm}); N 0/0, 9,03. Calculé : C⁸H¹³O²N, N 0/0, 9,03.

Lactonisation de l'acide diméthylisopropénylacétique

Action de l'acide sulfurique. — Le mélange d'acide diméthylisopropénylacétique et d'acide sulfurique dans les proportions indiquées par Fittig est porté à l'ébullition; brusquement la couche d'acide non saturé se dissout dans l'acide sulfurique, puis peu à peu il se forme de nouveau une couche d'un liquide moins dense que l'eau. L'opération terminée, on ajoute une certaine quantité d'eau et on distille la masse de façon à entraîner par la vapeur d'eau. Dans ces conditions, la solution sulfurique résiduelle, par épuisement à l'éther ne cède rien à ce dissolvant; au contraire, l'eau condensée dans l'entraînement à la vapeur renferme un produit à odeur de carbure que la distillation fractionne facilement en deux parties: l'une qui bout à 72° sous la pression atmosphérique est du tétraméthyléthylène; l'autre passe vers 180° et est constituée par un polymère de ce même carbure.

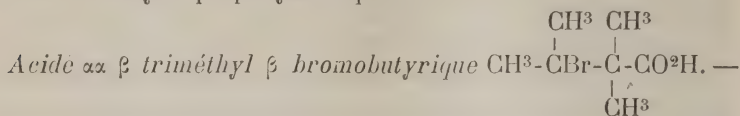
La réaction est ici exactement la même que dans le cas de l'acide diméthylvinylacétique; dans le cas particulier, il se forme d'abord de l'acide diméthylxypivalique qui, comme on le sait (1), se décompose sous l'action de l'acide sulfurique en acide carbonique et tétraméthyléthylène.

Essai de lactonisation au moyen des hydracides. — L'acide diméthylisopropénylacétique fixe facilement une molécule d'hydracide et donne ainsi un acide monohalogéné. Dans cette réaction, l'atome d'halogène se fixe en β par rapport au carboxyle; en effet, l'acide halogéné traité par les carbonates alcalins, selon le mode

(1) REFORMATSKY PLESCHONOSOW, *B.*, t. 28, p. 2839.

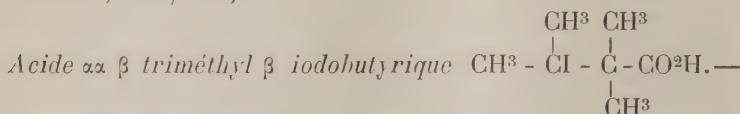
opératoire que nous avons décrit pour les dérivés de l'acide diméthylvinylacétique, donne uniquement un carbure bouillant à 72° qui est du tétraméthyléthylène.

Nous n'avons donc pu, par aucun moyen, arriver à lactoniser l'acide diméthylisopropénylacétique.



L'acide bromhydrique fumant se fixe facilement sur l'acide diméthylisopropénylacétique ; l'acide triméthylbromobutyrique ainsi formé est un corps solide qui cristallise dans un mélange d'éther et de pétrole 40-60° sous forme de longues barbes de plume ; chauffé, il se décompose à partir de 150° et disparaît sans avoir fondu.

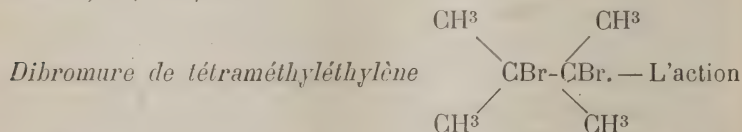
Analyse. — Subst., 4011, AgBr 3598, Br 0/0 38,17. Calculé : $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Br}$, Br 0/0 38,28.



C'est le résultat de la fixation de l'acide iodhydrique sur l'acide diméthylisopropénylacétique.

Nous l'avons fait recrystalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole où il donne de petits cristaux légers qui, chauffés, se décomposent à partir de 170° et disparaissent sans avoir fondu.

Analyse. — Subst., 4012, AgI 3674, I 0/0 49,48. Calculé : $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{O}^2\text{I}$, I 0/0 49,55.



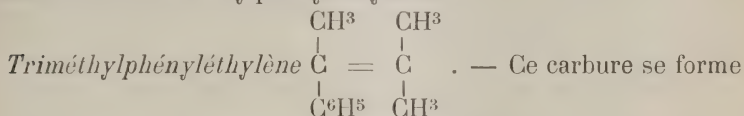
des carbonates alcalins sur les acides triméthylbutyrique β halogénés donne le tétraméthyléthylène à l'état de pureté complète et bouillant à point fixe à 72° sous la pression atmosphérique.

Nous avons caractérisé ce carbure au moyen de son dibromure qui est solide et qui, par recrystallisation lente dans l'éther, donne de magnifiques prismes quadratiques caractéristiques qui fondent vers 92° en se décomposant.

Analyse. — Subst., 3533, AgBr 5434, Br 0/0 65,45. Calculé : $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Br}^2$, Br 0/0 65,57.

Lactonisation de l'acide diméthylphénylvinylacétique

Action de l'acide sulfurique. — En faisant réagir l'acide sulfurique sur l'acide diméthylphénylvinylacétique, dans les conditions indiquées par Fittig, on constate le dégagement d'une faible quantité d'acide carbonique. Après avoir étendu d'eau et épuisé à l'éther, on obtient un mélange d'un produit acide et d'un produit neutre que l'on sépare l'un de l'autre en reprenant par le bicarbonate de potasse. L'acide ainsi obtenu est de l'acide diméthylphénylvinylacétique non altéré; il constitue la presque totalité du produit de la réaction et a été caractérisé au moyen de son dibromure fusible à 165°. Le produit neutre que l'on obtient en toute petite quantité est le triméthylphényléthylène.



en faible quantité par action de l'acide sulfurique sur l'acide diméthylphénylvinylacétique; nous avons vu qu'on l'obtient bien plus commodément en distillant l'acide non saturé sous une pression de quelques centimètres de mercure. Comme son mode de préparation peut laisser un doute sur sa constitution, nous l'avons établie par oxydation permanganique.

Le triméthylphényléthylène est un liquide odorant et mobile qui bout à 83° sous 12 millimètres, 189° sous la pression atmosphérique. Les essais que nous avons faits pour en obtenir un dérivé cristallisé en fixant du brome ou de l'acide hypochloreux sur la liaison éthylénique nous ont donné des produits huileux et incristallisables.

Analyse. — Subst., 1546, CO₂ 5104, H₂O 1328, C 0/0 90,04, H 0/0 9,61. Calculé : C¹¹H¹⁴, C 0/0 90,41, H 0/0 9,59.

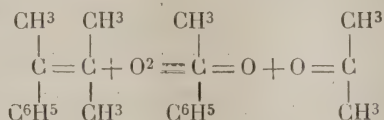
Constitution du triméthylphényléthylène. — Nous avons établi la constitution de ce carbure par oxydation permanganique. Le triméthylphényléthylène étendu de son volume d'eau est additionné de permanganate de potasse en solution à 5 0/0 en maintenant la température vers 40° et en agitant violemment le mélange pour faciliter le contact entre l'oxydant et le carbure qui est tout à fait insoluble dans l'eau. Lorsqu'on a obtenu la persistance de la teinte violette, on entraîne à la vapeur d'eau en recueillant séparément les 20 premiers centimètres cubes du liquide qui distille et continuant ensuite l'entraînement jusqu'à ce que l'eau condensée soit inodore. La première portion recueillie donne, par distillation au

bain-marie, une certaine quantité d'acétone ordinaire que nous avons caractérisée par sa semicarbazone qui fond à 185°.

La deuxième portion du distillat, épuisée à l'éther, cède à ce solvant de l'acétophénone ; nous avons caractérisé cette cétone au moyen de sa semicarbazone. Le point de fusion de ce dérivé est indiqué 190-199° par Borsche (1), 201° par Klages (2) ; après recristallisation dans l'alcool bouillant cette semicarbazone fond à 201°.

Analyse. — Subst., 1365, N 28^{cc},6 (19° 733^{mm}), N 0/0 23,63. Calculé : C⁹H¹¹ON³, N 0/0 23,73.

Le mécanisme de l'oxydation du triméthylphényléthylène est très net ; la molécule est coupée à l'endroit de la liaison éthylénique et, comme les deux atomes de carbone doublement liés sont tertiaires, on obtient deux cétones.



Dans l'oxydation, il ne se forme pas de produits acides, car la solution alcaline essorée concentrée et acidifié, ne cède rien à l'éther.

Lactonisation de l'acide αα diméthyl δ benzylvinylacétique. — L'acide diméthylbenzylvinylacétique a été soumis à l'action de l'acide sulfurique en nous conformant aux indications de Fittig. Par épuisement à l'éther nous avons obtenu uniquement un acide bouillant à 194° sous 20 millimètres qui est de l'acide primitif non altéré.

Lactonisation de l'acide vinyloxy-pivalique. — L'acide vinyloxy-pivalique est un acide non saturé γ δ et par conséquent susceptible de se lactoniser. Nous l'avons soumis à la réaction de Fittig et nous avons constaté un abondant dégagement d'acide carbonique. En traitant le résultat de l'opération selon la méthode ordinaire on constate qu'une partie de l'acide primitif est restée inattaquée et qu'il s'est formé un produit neutre indistillable dans le vide qui est évidemment constitué par un carbure diéthylénique polymérisé.

(Institut chimique de Nancy.)

(1) BORSCHÉ, *C.*, 1935, t. 1, p. 304.

(2) KLAGES, *C.*, 1904, t. 2, p. 214.

N° 83. — Déshydratations anormales d'éthers alcoyloxypivaliques (II). Transpositions des alcoyles et du carboxyle ; par MM. E. E. BLAISE et A. COURTOT.

Déshydratation de l'oxypivalate d'éthyle.

L'action de l'anhydride phosphorique sur l'oxypivalate d'éthyle provoque la migration de l'un des groupements méthyle et donne un mélange d'acide tiglique et d'acide angélique.

Dans un ballon renfermant 25 gr. d'anhydride phosphorique et 50 gr. de benzène on ajoute, par fractions, 50 gr. d'oxypivalate d'éthyle ; la masse s'échauffe et noircit, on la distille alors au bain d'huile. Il passe d'abord du benzène, puis, lorsque la température de l'huile atteint environ 180°, on observe un dégagement gazeux intense.

Nous avons fait barboter le gaz dégagé dans une solution chloroformique de brome et nous avons constaté que cet halogène l'absorbe complètement en se décolorant. Bientôt le dégagement gazeux se ralentit, la distillation recommence et il passe 15 à 20 gr. de produit dont nous avons facilité la distillation en faisant le vide dans l'appareil.

La solution chloroformique des produits bromés a été privée de son dissolvant par évaporation dans le vide, puis distillée. Il passe un corps qui bout à 55° sous 42 mm., à 131° sous la pression atmosphérique ; ce corps se prend en masse par refroidissement et fond à 9°, c'est du bromure d'éthylène.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2318 ; AgBr, 0^{gr},4637 ; Br 0/0, 85.13 — calculé pour C²H⁴Br² : Br 0/0, 85.10

La formation d'éthylène dans la réaction est facilement explicable ; ce carbure provient de la saponification partielle de l'éther sous l'action de l'acide phosphorique formé.

Les produits liquides de la déshydratation ont une réaction nettement acide et sont constitués par un mélange d'acide libre et d'éther sel. Un traitement au bicarbonate de potassium nous a permis de séparer les produits acides des produits neutres.

Les produits acides, mis en liberté de leur sel de sodium par addition d'acide sulfurique étendu ont immédiatement cristallisé ; nous avons repris ces cristaux par le pétrole 40-60, qui n'a pas

dissous une certaine quantité d'une poudre blanche amorphe fondant vers 160° et présentant tous les caractères de l'hémipolylactide de MM. Blaise et Marcilly. Le pétrole, par évaporation, a abandonné de magnifiques cristaux fusibles à 64° et constitués par de l'acide tiglique.

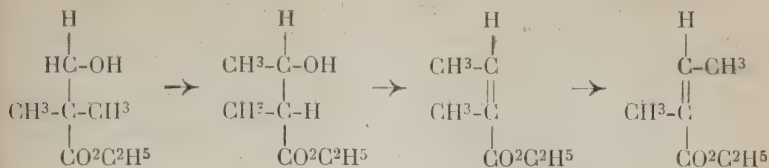
Analyse. — Subst., 0^{gr},2311; CO², 0^{gr},5075; H²O, 0^{gr},1161; C 0/0, 59.89; H, 8.04 — calculé pour C⁵H⁸O²: C 0/0, 60.00; H, 8.00.

Le pétrole-mère de cristallisation de l'acide tiglique renferme une très petite quantité d'acide isobutyrique provenant de la destruction partielle de l'acide oxypivalique.

Les produits neutres de la déshydratation furent soumis à la distillation : ils passèrent entièrement entre 135-160° ; la rectification ne nous a pas permis de retirer de ce mélange un corps défini, toutefois la majeure partie du produit bout de 145-148°. Nous avons divisé la masse en fractions bouillant de 5 degrés en 5 degrés ; ces différentes fractions ont été saponifiées séparément, au moyen de la potasse alcoolique à 0°, de façon à éviter toute transposition. La fraction 155-160° nous donna un acide cristallisé, constitué par de l'acide tiglique sensiblement pur ; la fraction 155-156° nous donna de l'acide tiglique mélangé d'une petite quantité d'un produit acide liquide, les fractions inférieures donnèrent d'autant moins d'acide cristallisé que leur point d'ébullition était plus bas, enfin la fraction 135-140° ne donnera pas trace de cristallisation au-dessus de 0°. Ces différents produits furent essorés pour en séparer l'acide tiglique et distillés sous la pression atmosphérique ; la majeure partie du produit passa entre 183-186° et des rectifications ultérieures ne nous permirent pas d'isoler un corps défini. L'acide impur que nous avons obtenu est liquide à la température ordinaire, il est constitué par de l'acide angélique mélangé d'une petite quantité de son isomère cis. En effet, l'analyse élémentaire nous montre que cet acide possède la composition centésimale de l'acide angélique et la petite quantité de produit que nous possédions, soumise à l'action du permanganate de potasse à froid s'est oxydée complètement, ce qui nous montre qu'il ne s'est point formé d'acide à chaîne triméthylénique isomère de l'acide angélique, acide dont la formation était d'ailleurs peu probable.

En résumé, l'anhydride phosphorique provoque la migration de l'un des groupements méthyle- α qui permute avec un atome d'hydrogène- β : le $\alpha\beta$ diméthylhydracrylate d'éthyle formé se déshydrate en $\alpha\beta$ pour donner un mélange de deux éthers non saturés

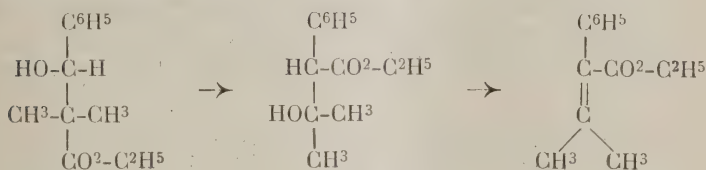
isomères *cis* et *trans*, le tiglate et l'angélate d'éthyle, l'isomère *cis* se formant presque exclusivement.



L'acide phosphorique formé saponifie partiellement l'éther non saturé en donnant de l'éthylène et de l'acide tiglique. L'oxypivalate d'éthyle est aussi partiellement saponifié et l'acide oxy-pivalique réagit en se décomposant partiellement et en donnant une hémipolylactide.

Déshydratation du phényloxy-pivalate d'éthyle, acide diméthylatropique.

Comme nous l'avons indiqué (1), l'action de l'anhydride phosphorique sur le phényloxy-pivalate d'éthyle donne lieu à une transposition curieuse du carboxyle qui vient prendre la place de l'oxyhydryle en donnant du diméthyltropate d'éthyle. Ce diméthyltropate d'éthyle est alors déshydraté en $\alpha\beta$ et donne le diméthylatropate d'éthyle.



Nous avons établi la constitution de l'acide diméthylatropique obtenu par oxydation permanganique, nous l'avons vérifiée en faisant cet acide par synthèse. Nous avons préparé de nombreux dérivés de cet acide non saturé $\alpha\beta$ et sa réduction au moyen du sodium en présence d'alcool nous a donné un alcool primaire saturé, le méthylphénylbutanol.

Préparation du phényloxy-pivalate d'éthyle. — Le phényloxy-pivalate d'éthyle a déjà été préparé par M. Dain (2) en condensant le bromisobutyrate d'éthyle avec la benzaldéhyde; nous l'avons obtenu par la même méthode: nous avons condensé 100 gr. de

(1) Voir Mémoire précédent, p. 360.

(2) DAIN, *Journ. Soc. ph. chim. R.*, t. 28, p. 159.

bromisobutyrate d'éthyle avec 65 gr. de benzaldéhyde très pure en présence de 40 gr. de zinc. La température à laquelle s'effectue l'opération joue un rôle important dans le rendement en éther alcool; nous avons obtenu les meilleurs résultats en employant comme dissolvant 80 gr. de benzène mélangé à 20 gr. d'éther ordinaire; la présence de cet éther empêche la température de s'élever et dans ces conditions le rendement en phényloxy-pivalate d'éthyle atteint et dépasse 90 0/0.

Le phényloxy-pivalate d'éthyle est le seul produit formé dans la réaction et une seule distillation le donne à l'état de pureté; il bout à 163° sous 14 mm.

Déshydratation du phényloxy-pivalate d'éthyle. — Dans un ballon contenant 25 gr. d'anhydride phosphorique et 50 gr. de benzène, on ajoute en deux ou trois fois 50 gr. de phényloxy-pivalate d'éthyle; le mélange s'échauffe, vire au brun et se prend en masse. On distille le tout au bain d'huile; le benzène passe d'abord, puis lorsque la température de l'huile atteint environ 200° on fait le vide dans l'appareil et on recueille environ 40 gr. de produit. Le liquide ainsi obtenu est acide: on le lave à refus au bicarbonate de potassium et on sépare ainsi les produits acides des produits neutres.

Les eaux de lavage au bicarbonate sont acidifiées par l'acide sulfurique étendu; il se précipite alors une petite quantité d'un acide solide fusible à 151°; c'est de l'acide diméthylatropique qui provient d'une saponification partielle de son éther par l'acide phosphorique.

Les produits neutres formés dans la déshydratation ont été distillés dans le vide; il passe d'abord une petite quantité d'isobutyrate d'éthyle, ce qui montre qu'il y a eu décomposition partielle du phényloxy-pivalate d'éthyle, puis entre 70-80° sous 15 mm., il passe une fraction qui est constituée d'un mélange de carbure non saturé, le diméthylphényléthylène et de benzaldéhyde, enfin la température s'élève rapidement et le diméthylatropate d'éthyle, qui constitue la presque totalité du produit de déshydratation, passe à 132° sous 13 mm.

La fraction 70-80° sous 15 mm. a été additionnée d'une solution concentrée de bisulfite en excès et agitée mécaniquement pendant un jour. Au bout de ce temps, l'odeur d'aldéhyde benzoïque a disparu et en essorant on sépare la combinaison bisulfitique, du carbure; ce carbure distillé dans le vide bout alors à 72° sous 15 mm.

Quant à la combinaison bisulfite, nous en avons régénéré l'aldéhyde par distillation en présence de carbonate alcalin et le benzaldéhyde ainsi obtenue a été caractérisée par sa semicarbazone.

Le rendement de la déshydratation du phényloxypivalate d'éthyle en diméthylatropate d'éthyle atteint environ 60 0/0.

Semicarbazone de la benzaldéhyde. — Nous nous sommes servi de ce dérivé comme moyen de caractérisation de la benzaldéhyde. On l'obtient facilement en faisant agir sur cette aldéhyde le chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de soude.

C'est un corps solide blanc peu soluble dans l'éther qui, dissous dans l'alcool bouillant donne par refroidissement de belles aiguilles brillantes qui fondent vers 235° en se décomposant (1).

Analyse. — Subst., 0^{gr},1400 ; N, 32^{cc},00 (19°, 734 mm.) ; N 0/0, 25.81 — calculé pour C⁸H⁹ON³ ; N 0/0, 25.77.

α, diméthyl α' phényléthylène $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} = \text{CH} - \text{C}^6\text{H}_5$. — Comme nous l'avons vu, ce carbure se forme en petite quantité dans la déshydratation du phényloxypivalate d'éthyle. On ne saurait lui assigner une origine bien précise, car il peut provenir soit de l'acide alcool soit de l'acide non saturé par perte du carboxyle.

Le diméthylphényléthylène se combine facilement au brome, mais le dérivé dibromé ainsi obtenu est huileux et ne cristallise pas. Le carbure bout très bien dans le vide à 72° sous 15 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1370 ; CO², 0^{gr},4556 ; H²O, 0^{gr},1160 ; C 0/0, 90.70 ; H, 9.30 — calculé pour C¹⁰H¹² ; C 0/0, 90.91 ; H, 9.09.

Acide diméthylatropique. — $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CO}^2\text{H}$. — La saponification du diméthylatropate d'éthyle se fait très facilement au moyen de la potasse alcoolique.

L'acide diméthylatropique est un corps solide, peu soluble dans l'éther, très peu soluble dans le sulfure de carbone, soluble dans l'alcool chaud, où il cristallise par refroidissement en belles aiguilles brillantes qui fondent à 151°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1616 ; CO², 0^{gr},4451 ; H²O, 0^{gr},1007 ;

(1) La différence du point de fusion indiqué par nous avec celui 221° indiqué par Thiele et Stange (*Ann.*, t. 283, p. 26), s'explique facilement car beaucoup de ces semicarbazones fondent à un point d'autant plus élevé qu'on les chauffe plus rapidement.

C 0/0, 75.44 ; H, 6.98 — calculé pour $C^{11}H^{12}O^2$; C 0/0, 75.00 ; H, 6.82.

Acide β méthyl α phényl $\alpha \beta$ dibromobutyrique
$$\begin{array}{c} CH^3 \quad C^6H^5 \\ | \quad | \\ CH^3-CBr-CBr-CO^2H \end{array}$$

— Dans une solution sulfocarbonique de deux atomes de brome on ajoute une molécule d'acide diméthylatropique ; on agite vigoureusement en maintenant la température à 0°. L'acide non saturé, qui est très peu soluble dans le sulfure de carbone, se dissout cependant peu à peu et se combine au brome. Lorsque la réaction semble complète on filtre le tout pour séparer quelques cristaux d'acide diméthylatropique qui ne se sont pas dissous et le sulfure de carbone, par distillation dans le vide, abandonne l'acide dibromé ; nous l'avons fait recristalliser dans le pétrole 60-80° sous forme de belles aiguilles fusibles à 105°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3991 ; AgBr, 0^{gr},4455 ; Br 0/0, 47.51 ; — calculé pour $C^{11}H^{12}O^2Br^2$; Br 0/0, 47.62.

Diméthylatropate de calcium (+ 2H²O). — En neutralisant par le carbonate de calcium l'acide diméthylatropique dissous dans l'alcool étendu, on obtient par refroidissement de belles aiguilles de diméthylatropate de calcium qui cristallise avec 2 molécules d'eau.

Analyse. — Subst., 0^{gr},7705 ; perte à 110°, 0^{gr},0660 ; CaSO⁴, 0^{gr},2448 ; H²O 0/0, 8.57 ; Ca, 9.36 — calculé pour $C^{22}H^{22}O^4Ca$, 2H²O ; H²O 0/0, 8.45 ; Ca, 9.42.

Diméthylatropate de méthyle
$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ CH^3 > C = C - CO^2 - CH^3 \end{array}$$
 — Nous

l'avons obtenu en éthérifiant l'acide diméthylatropique par l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique.

Cet éther bout très bien à 142° sous 26 mm. ; par refroidissement il cristallise lentement en énormes cristaux prismatiques fusibles à 32°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1683 ; CO², 0^{gr},4667 ; H²O, 1.117 ; C 0/0, 75.62 ; H, 7.42 — calculé pour $C^{12}H^{14}O^2$; C 0/0, 75.79 ; H, 7.37.

Diméthylatropate d'éthyle. — La rectification du produit de déshydratation du phényloxyphénylate d'éthyle donne le diméthylatropate d'éthyle à l'état de pureté.

C'est un liquide mobile, à peu près inodore, qui bout à 136° sous 17 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1702 ; CO², 0^{gr},4761 ; H²O, 0^{gr},1203 ; C 0/0, 76.29 ; H, 7.91 — calculé pour $C^{13}H^{16}O^2$; C 0/0, 76.47 ; H, 7.84.

Réduction de l'acide diméthylatropique.

Phénylméthylbutanol $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \text{ C}^6\text{H}^5 \\ | \quad | \\ \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}^2\text{OH} \end{array}$ — Dans l'étude de

la réduction des éthers sels des acides non saturés par le sodium et l'alcool, MM. L. Bouveault et G. Blanc (1) ont trouvé que, si les éthers sels non saturés $\beta\gamma$ donnent des alcools primaires non saturés, il n'en est plus de même des éthers sels non saturés $\alpha\beta$ dont la double liaison se trouve détruite par hydrogénation.

Nous avons réduit le diméthylatropate d'éthyle et nous avons obtenu, conformément aux indications des auteurs, un alcool primaire saturé, le phénylméthylbutanol.

Ce corps est un liquide visqueux, possédant une agréable odeur de thym, qui bout à 127° sous 15 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1848 ; CO², 0^{gr}, 5441 ; H²O, 0^{gr}, 1660 ; C 0/0, 80.30 ; H, 10.00 — calculé pour C¹¹H¹⁶O ; C 0/0, 80.49 ; H, 9.76.

Acétate de phénylméthylbutyle $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \text{ C}^6\text{H}^5 \\ | \quad | \\ \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}^3 \end{array}$

— Nous avons éthérifié le phénylméthylbutanol au moyen de l'anhydride acétique. L'acétate de méthylphénylbutyle ainsi obtenu est un liquide mobile, à odeur agréable, qui bout à 134° sous 15 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1801 ; CO², 0^{gr}, 4982 ; H²O, 0^{gr}, 1413 ; C 0/0, 75.44 ; H, 8.78 — calculé pour C¹³H¹⁸O² ; C 0/0, 75.73 ; H, 8.74.

Constitution de l'acide diméthylatropique. — Nous avons établi la constitution de l'acide diméthylatropique par oxydation permanganique. L'acide non saturé, dissous dans un peu de bicarbonate alcalin, est additionné peu à peu de permanganate de potasse en solution à 5 0/0, en maintenant la température entre 40° et 50°. Lorsque la quantité d'oxydant ajouté correspond environ à 2,5 atomes d'oxygène, la teinte violette du permanganate persiste, on entraîne alors la masse à la vapeur d'eau. L'eau condensée possède une forte odeur cétonique ; distillée au bain-marie elle nous a donné de l'acétone ordinaire que nous avons caractérisée par son point d'ébullition ainsi qu'en en faisant la semi-carbazone qui fond à 185°.

La solution aqueuse ayant subi l'entraînement à la vapeur d'eau a été essorée pour en séparer le bioxyde de manganèse, puis con-

(1) BOUVEAULT et G. BLANC, *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 669.

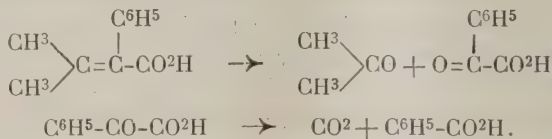
centrée très fortement et acidifiée par l'acide chlorhydrique. Il se précipite alors un corps solide que nous avons séparé en l'essorant et qui, après recristallisation dans l'eau, fond à 121° ; c'est de l'acide benzoïque.

La solution acide dont on a séparé l'acide benzoïque a été épuisée très largement à l'éther; elle cède à ce dissolvant quelques gouttes d'un acide visqueux qui, additionné de chlorhydrate de phénylhydrazine en solution dans l'eau, n'a pas tardé à précipiter; c'est de l'acide phénylglyoxylique.

La phénylhydrazone de l'acide glyoxylique ainsi obtenue, après recristallisation dans l'acide acétique, se présente sous forme de beaux cristaux jaunes qui fondent à 163° en se décomposant.

Analyse. — Subst., $0^{\text{sr}}, 2302$; N, $23^{\text{cc}}, 9$ (19° , $733^{\text{mm}}, 4$); N 0/0, 11.72 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^2\text{N}^2$: N 0/0, 11.67.

L'oxydation permanganique établit d'une façon très nette la constitution de l'acide diméthylatropique. La molécule d'acide se coupe en effet à la double liaison et il se forme d'une part de l'acétone, de l'autre de l'acide phénylglyoxylique; cet acide cétonique ne tarde pas à être oxydé à son tour en acide carbonique et acide benzoïque.



Pour caractériser d'une façon absolue l'acide diméthylatropique nous en avons fait la synthèse de la façon suivante.

Synthèse de l'acide diméthylatropique. — Pour préparer synthétiquement l'acide diméthylatropique nous avons condensé l'acétone ordinaire avec le phénylbromacétate d'éthyle; nous avons ainsi obtenu le diméthyltropate d'éthyle. Cet éther alcool, soumis à l'action de l'anhydride phosphorique nous a donné un éther sel non saturé $\alpha\beta$ qui est précisément le diméthyltropate d'éthyle.

L'acide diméthylatropique résulte de la saponification de cet éther sel.

Préparation du diméthyltropate d'éthyle. — Nous avons condensé 40 gr. d'acétone rectifiée avec 100 gr. de phénylbromacétate d'éthyle en présence de 40 gr. de zinc. La facile condensation sur lui-même du phénylbromacétate nous a fait rejeter l'emploi de benzène comme dissolvant et nous avons opéré en présence de 50 gr. d'éther ordinaire absolu. La condensation est conduite

comme à l'ordinaire; l'éther alcool bout à 152° sous 19 mm., et dans le ballon ayant servi à la distillation il reste un produit qui cristallise et qui est constitué par du diphénylsuccinate d'éthyle.

Le rendement de l'opération en diméthyltropate d'éthyle ne dépasse pas 35 0/0.

$\alpha\alpha'$ -Diphénylsuccinate d'éthyle. — Nous avons vu qu'on l'obtient en petite quantité dans la préparation du diméthyltropate d'éthyle et il provient évidemment de la condensation des deux atomes de brome à l'état de bromure de zinc.

C'est un corps solide qui se dissout facilement dans l'alcool bouillant et donne par refroidissement des aiguilles fusibles à 140° . Il est neutre et identique au diphénylsuccinate d'éthyle, isomère β , déjà obtenu et décrit comme fondant à 136° par Reimer (1), puis par Hell et Weinszweig (2).

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 2190$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 5919$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 1383$; C 0/0, 73.71; H, 7.06 — calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4$: C 0/0, 73.62; H, 6.75.

Diméthyltropate d'éthyle. — La rectification du produit brut de condensation de l'acétone avec le phénylbromosuccinate d'éthyle permet d'obtenir cet éther à l'état de pureté.

Le diméthyltropate d'éthyle est un liquide visqueux qui bout à 152° sous 19 mm. Par action de la potasse alcoolique étendue à 0° , il donne, non l'acide diméthyltropique, mais de l'acétone et de l'acide phénylacétique.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1874$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 4815$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 1371$; C 0/0, 70.08; H, 8.18 — calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C 0/0, 70.27; H, 8.11.

Déshydratation du diméthyltropate d'éthyle. — Nous avons opéré la déshydratation de cet éther-alcool en faisant réagir 25 gr. d'anhydride phosphorique mélangé à 50 gr. de benzène sur 50 gr. de diméthyltropate d'éthyle. Par rectification du produit de l'opération on obtient le diméthylatropate d'éthyle qui bout à 136° sous 17 mm. avec un rendement de 60 0/0 environ.

Le diméthylatropate ainsi obtenu donne par saponification l'acide diméthylatropique qui fond à 151° et est identique à l'acide diméthylatropique qui provient de la déshydratation du phényloxypivalate d'éthyle.

La constitution de l'acide non saturé que donne l'action de l'an-

(1) REIMER, *D. ch. G.*, t. 14, p. 1803.

(2) HELL et WEINZWEIG, *D. ch. G.*, t. 28, p. 2448.

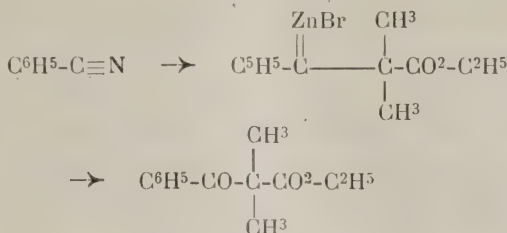
Hydride phosphorique sur le phényloxyypivalate d'éthyle est donc complètement démontrée. D'un autre côté la différence notable de points d'ébullition, environ 15° , que présentent le phényloxyypivalate et le diméthyltropate d'éthyle nous montre que ces deux corps ne sauraient être identiques et que la migration du carboxéthyle ne s'effectue point pendant la condensation de la benzaldéhyde et du bromoisobutyrate d'éthyle mais bien pendant la déshydratation de cet éther-alcool.

Essais de préparation du diphényloxyypivalate d'éthyle. — L'action de l'anhydride phosphorique sur le diphényloxyypivalate d'éthyle eut été sans doute fort intéressante, car cet éther-alcool, comme ceux que nous avons précédemment étudiés, ne pouvait se déshydrater qu'après avoir subi une transposition. Malheureusement nous n'avons pas trouvé de méthode permettant de le préparer en quantité suffisante; la benzophénone réagit extrêmement difficilement sur le bromoisobutyrate d'éthyle en présence de zinc et de nombreux essais faits en présence de dissolvants différents ne nous ont pas amené au résultat cherché. Nous avons alors essayé de condenser le bromobenzène avec le benzoyldiméthylacétate d'éthyle en présence du magnésium et d'éther, mais nous n'avons pu obtenir ainsi le diphényloxyypivalate d'éthyle.

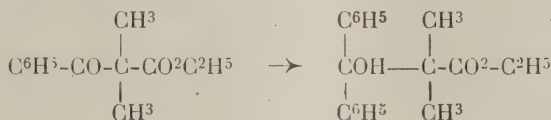
Condensation de la benzophénone avec le bromoisobutyrate d'éthyle. — Nous avons fait réagir 100 gr. de bromoisobutyrate d'éthyle sur 100 gr. de benzophénone et 40 gr. de zinc en présence de 100 gr. de benzène; la réaction est assez vive, nous l'avons complétée en chauffant $1/2$ heure au bain-marie et nous avons traité le produit de l'opération à la manière ordinaire. En distillant dans le vide nous avons recueilli d'abord une grande quantité d'isobutyrate d'éthyle, puis un peu de bromoisobutyrate d'éthyle; la presque totalité de la benzophénone passe inattaquée à 173° sous 18 mm., nous l'avons caractérisée par sa semi-carbazone, enfin vers 210° sous 18 mm., il passe une très petite quantité d'un produit qui cristallise et qui est le diphényloxyypivalate d'éthyle.

Nous avons fait des essais en prenant successivement comme dissolvant, l'éther ordinaire absolu, le mélange d'éther et de benzène, le benzène, le toluène et enfin l'acétate d'éthyle; la durée du chauffage au bain-marie a été augmentée et portée jusqu'à 12 heures, enfin nous avons fait varier les proportions des corps réagissants. Dans aucune de ces opérations le rendement en éther-alcool n'a pas dépassé 20/0.

Condensation du bromobenzène avec le benzoyldiméthylacétate d'éthyle. — Le benzoyldiméthylacétate d'éthyle a été préparé en condensant le benzonitrile avec le bromoisobutyrate d'éthyle en présence de zinc selon la méthode indiquée par l'un de nous (1); cet éther cétonique s'obtient dans d'excellentes conditions de rendement.



Le benzoylediméthylacétate d'éthyle a été condensé molécule à molécule avec le bromobenzène en présence de magnésium; nous espérons que seule la fonction cétone serait attaquée et que nous aurions la réaction suivante :



L'expérience n'a pas vérifié nos prévisions, la fonction éther sel du benzoïldiméthylacétate d'éthyle a été attaquée à l'exclusion de la fonction cétone et nous n'avons pas obtenu trace de diphenyloxypivalate d'éthyle.

Semi-carbazonne de la benzophénone. — Nous nous sommes servi de cette semicarbazone comme moyen de caractérisation de la benzophénone; elle s'obtient facilement par action de la cétone sur le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude en solution dans l'alcool.

C'est un corps solide, peu soluble dans l'éther, plus soluble dans le benzène qui, dissous dans l'alcool chaud, cristallise par refroidissement en petites aiguilles fusibles à 167°.

Analyse. — Subst., 0gr,1746; N, 27^{cc},6 (19°, 726^{mm}), N 0/0, 17.65 — calculé pour C¹⁴H¹³ON³: N 0/0, 17.57.

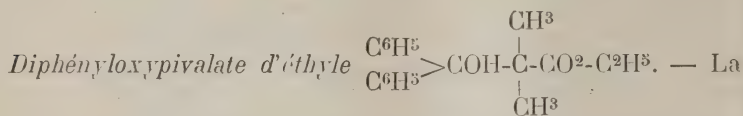
Benzoyldiméthylacétate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-}\overset{\text{CH}^3}{\underset{\text{CH}^3}{\text{C}}}\text{-CO}^2\text{-C}^2\text{H}^5$. — Nous

en avons vu la préparation par condensation du bromoisobutyrate

(1) E.-E. BLAISE, *C. R.*, 1901, t. 4, p. 478.

d'éthyle avec le benzonitrile. C'est un liquide peu mobile qui bout à 152° sous 20 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1923; CO₂, 0^{gr},4983; H₂O, 0^{gr},1282; C 0/0, 70.67; H, 7.45 — calculé pour C¹³H¹⁶O³ : C 0/0, 70.91; H, 7.27.



petite quantité de cet éther-alcool obtenue dans la condensation de la benzophénone avec le bromoisobutyrate d'éthyle a été purifiée par lavage au pétrole refroidi et nous l'avons fait recristalliser dans le pétrole 50-60°.

Le diphényloxy-pivalate d'éthyle se présente sous forme de superbes aiguilles qui se groupent en rameaux et qui fondent à 101°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1780; CO₂, 0^{gr},4977; H₂O, 0^{gr},1148; C 0/0, 76.26; H, 7.21 — calculé pour C¹⁹H²²O³ : C 0/0, 76.51; H, 7.38.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 84. — Sur l'insolubilisation de la gélatine par les produits d'oxydation à l'air des corps à fonction phénolique; par MM. A.-L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ.

Nous avons montré précédemment (1) que l'insolubilisation de la gélatine produite par les révélateurs à l'acide pyrogallique n'est pas due à l'acide pyrogallique lui-même mais à son produit d'oxydation.

Nous avons également montré la possibilité d'obtenir dans certaines conditions une insolubilisation de la gélatine comparable à celle que l'on produit avec l'acide pyrogallique au moyen des divers révélateurs usuels à fonction phénolique.

Dans l'étude suivante, nous avons examiné si cette propriété insolubilisante est particulière aux composés phénoliques doués de propriétés révélatrices ou bien si elle est commune à tous les corps phénoliques. Dans ce but, nous avons fait agir sur la géla-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 377.

tine, les principaux phénols n'ayant pas de propriétés développatrices, en opérant dans les trois conditions suivantes :

- a) Avec la solution aqueuse à 1 0/0.
- b) Avec la solution aqueuse à 1 0/0 additionnée de 3 0/0 de carbonate de soude anhydre.
- c) Avec la solution aqueuse à 1 0/0, additionnée de 3 0/0 de carbonate de soude anhydre + 3 0/0 de sulfite de soude anhydre.

Les essais ont été faits comparativement dans des flacons ouverts et à moitié pleins et dans des flacons pleins et bouchés, en employant les substances suivantes :

Phénol ordinaire, paracrésol, α -naphtol, β -naphtol, résorcine, acide gallique, tannin, (acide gallotannique), dioxynaphtalène, phloroglucine, acide salicylique, paranitrophénol, α -naphtol-monosulfonate de sodium (1.4) β -naphtoldisulfonate de sodium (sel R 2.3.6).

En opérant dans des flacons fermés, aucune des solutions précédentes n'a produit l'insolubilisation de la gélatine dans l'eau bouillante.

Par contre, dans les expériences faites au contact de l'air, l'insolubilisation s'est produite avec quelques-unes de ces solutions, mais seulement dans les conditions que nous avons déjà observées avec les révélateurs à fonction phénolique, c'est-à-dire en présence de carbonate de soude.

Les résultats des essais avec les solutions ayant produit l'insolubilisation sont consignés dans le tableau suivant :

Solutions à 1 0/0 additionnées de 3 0/0 de carbonate de soude anhydre et exposées à l'air.	Temps approximativement nécessaire pour produire l'insolubilisation dans l'eau bouillante.
Acide gallique.....	2 jours
Tannin (acide gallotannique).....	4 —
α -naphtol.....	25 — (1)
β -naphtol.....	5 —
Résorcine.....	45 —
Phloroglucine.....	5 —
Dioxynaphtalène.....	5 —

Les solutions alcalines les plus facilement oxydables comme celles renfermant l'acide gallique et le tannin, peuvent insolu-

(1) Dans l'oxydation de l' α -naphtol il se forme un précipité brun qu'on n'observe pas avec le β -naphtol et qui explique peut-être l'insolubilisation rapide avec ce dernier.

biliser à la longue la gélatine en présence de sulfite, sans doute parce que ces solutions s'oxydent peu à peu malgré la présence de sulfite.

Toutes les solutions ayant produit l'insolubilisation sont colorées en brun plus ou moins foncé. La gélatine insolubilisée est elle-même d'une couleur variant du brun clair au rouge brun.

Ces résultats montrent donc que les composés phénoliques possédant des propriétés développatrices ne sont pas les seuls phénols susceptibles d'insolubiliser la gélatine, cependant la fonction développatrice joue un rôle important dans la rapidité avec laquelle l'insolubilisation s'effectue.

La résorcine, par exemple, ne produit l'insolubilisation qu'après un mois et demi, tandis que, dans les mêmes conditions, l'hydroquinone agit en un jour et la pyrocatechine en deux jours. Les résultats obtenus avec la résorcine montrent en outre que les composés quinoniques ne sont pas (1) les seuls produits d'oxydation qui déterminent l'insolubilisation, parce qu'on ne conçoit pas la formation de quinone avec la résorcine.

Enfin, il est curieux de constater que le tannin lui-même n'exerce son action insolubilisante, qu'en présence de l'air et en milieu alcalin. On peut, croyons-nous, rapprocher ce résultat obtenu avec la gélatine, du tannage des peaux et par analogie supposer que dans l'opération du tannage, l'oxygène de l'air joue un rôle important qui pourrait expliquer le mécanisme des divers traitements que l'on est obligé de faire subir aux peaux pour obtenir un bon tannage.

En résumé, on peut insolubiliser la gélatine, non seulement avec les composés phénoliques possédant des propriétés révélatrices, mais aussi avec un certain nombre de phénols non développeurs facilement oxydables en solution alcaline dont les plus actifs sont l'acide gallique et le tannin.

Ces corps ne semblent pouvoir exercer leur action insolubilisante qu'en solution alcaline et en présence de l'oxygène de l'air, et leur action paraît d'autant plus efficace qu'ils s'oxydent plus facilement en solution alcaline.

(1) Comme pourraient le faire supposer les résultats que nous avons obtenus avec la quinone ordinaire (*Bull. de la Soc. française de photographie*).

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Les quinones chez les êtres vivants ; BRISSEMORET et R. COMBES (*C. R. Soc. biol.*, 18 novembre 1905, p. 483). — Les quinones autres que les anthraquinones sont peu répandues chez les êtres vivants.

La benzoquinone a été isolée du venin d'un myriapode, l'iulus terrestis ; parmi ses dérivés, le perezon se rencontre chez plusieurs plantes de la fam. des composées, genres acourtia et perezia, et l'ac. embélianique, dans les fruits d'embelia ribes de la fam. des myrsinées. Quelques naphthoquinones ont été signalées dans le règne végétal ; une méthyldioxynaphthoquinone dans le paxillus atrotomentosus, le lapachol dans le tecomia speciosa et le lomatiol dans quelques plantes du genre lomatia, de la fam. des protéacées.

MM. Brissemoret et Combes ont constaté qu'un des termes les plus simples de cette série, le juglon $C^{10}H^5<\begin{smallmatrix} O^2 \\ OH \end{smallmatrix}$, existe dans les différents organes de plusieurs plantes de la fam. des juglandées, genres juglans et carya.

En faisant macérer l'organe végétal dans le chloroforme pendant quelques heures, additionnant la liqueur de son volume d'éther de pétrole, abandonnant au repos 24 heures, filtrant et évaporant à cristallisation, on obtient des aiguilles rougeâtres de juglon.

MM. Brissemoret et Combes ont également isolé de plusieurs plantes de la fam. des droseracées, genres dionœa, drosera et népenthès, une quinone ayant les propriétés et les caractères du juglon.

ARTHUS.

Emploi de la tréhalase dans la recherche et le dosage du tréhalose chez les végétaux ; P. HARANG (*C. R. Soc. biol.*, 2 décembre 1905, p. 550). — Cette note a pour objet d'exposer une méthode simple et rapide, permettant de reconnaître et de doser la tréhalose dans les tissus végétaux. M. Harang prépare à cet effet de la tréhalase d'aspergillus niger.

Il ensemence du liquide de Raulin avec des spores d'aspergillus niger et porte à l'étuve à 33° ; dès l'apparition des premières fruc-

tifications, il décante le liquide nutritif et le remplace 5 ou 6 fois par de l'eau distillée, puis il laisse l'aspergillus jeûner pendant 3 jours en prenant soin de remplacer l'eau sous-jacente toutes les 24 heures. L'aspergillus est alors pressé entre deux feuilles de buvard, broyé finement, mis en contact, pendant trois heures, avec 4 fois son poids d'alcool à 95°, puis essoré à la trompe, séché à l'étuve à 33° et pulvérisé. On obtient ainsi une poudre riche en tréhalase dont 50 cgr. peuvent dédoubler, à coup sûr, 1 gr. de tréhalose.

Pour rechercher, avec cette diastase, le tréhalose dans les champignons, on procède de la façon suivante :

Les plantes à tréhalose — il s'agit en général de champignons — sont, aussitôt récoltées, découpées et projetées dans leur poids d'alcool à 90 0/0 bouillant ; l'ébullition est maintenue pendant 10 minutes, — puis la masse est exprimée après refroidissement ; — le résidu est traité par une nouvelle quantité d'alcool à 80 0/0 bouillant et exprimé de nouveau. Les liqueurs alcooliques réunies sont filtrées.

Le liquide filtré est distillé dans le vide partiel jusqu'à réduction à 1/10 du poids des végétaux (champignons) frais. On ajoute 4 vol. d'alcool à 80 0/0 et on laisse déposer, pendant 24 heures, le précipité formé. Le liquide clair est décanté et le résidu, délayé dans quelques centim. cub. d'eau, est repris par 4 vol. d'alcool à 80 0/0 et soumis à l'ébullition, pendant 20 min., dans un appareil à retour. On laisse refroidir et déposer ; on décante. Les liqueurs claires sont réunies, évaporées à siccité dans le vide, puis reprises par l'eau thymolée, employée en quantité telle que 100 cc. de la solution thymolée correspondent à 200 gr. de champignons.

C'est sur cette solution qu'on fait agir la diastase ; l'action diastatique étant terminée, on détermine les pouvoirs rotatoire et réducteur des liquides et on vérifie la concordance entre la rotation observée et celle qui résulte des calculs effectués d'après la quantité de sucre réducteur, celui-ci étant considéré comme du glucose provenant du dédoublement du tréhalose. ARTHUS.

Spectres d'absorption ultra-violets des méthylxanthines ;
Ch. DHÉRÉ (*C. R. Soc. biol.*, 6 janvier 1906, p. 33). — La théophylline, la théobromine et la caféine, examinées en solutions aqueuses à 1 pour 10,000 sous l'épaisseur de 1 cm., présentent une large bande d'absorption dans le spectre ultra-violet.

Pour la théophylline, la bande d'absorption apparaît quand

l'épaisseur de la couche interposée atteint 4 mm. et disparaît par suite de l'extinction de la bande de transparence quand l'épaisseur dépasse 17 mm. Sous une épaisseur de 10 mm., la bande est comprise entre λ 283,2 et λ 253,4.

Dans les mêmes conditions, la xanthine présente aussi une bande d'absorption ayant sensiblement les mêmes dimensions, mais déplacée légèrement du côté le plus réfringible du spectre.

ARTHUS.

Sur l'absorption des rayons ultra-violetts par l'acide nucléique extrait de la levure de bière ; Ch. DHÈRÉ (*C. R. Soc. biol.*, 6 janvier 1906, p. 34). — Une solution aqueuse de nucléine de levure de bière à 1 p. 10,000, soumise à l'examen spectrographique, a montré, sous l'épaisseur de 25 mm., une bande d'absorption comprise entre les longueurs d'onde 274,8 et 239,4.

Or, les ac. nucléiques fournissent par hydrolyse de l'acide phosphorique, des hydrates de carbone, des bases pyrimidiques et des bases puriques. L'ac. phosphorique et les hydrates de carbone n'ont pas de pouvoir absorbant pour les radiations ultra-violettes. Par contre, les composés pyrimidiques et puriques possèdent un tel pouvoir absorbant : le méthyluracile ordinaire en solution à 1 p. 10,000, sous une épaisseur de 10 mm., absorbe les radiations comprises entre 280,1 et 234,6 ; les bases puriques absorbent également ces mêmes radiations.

On peut donc rapporter le spectre d'absorption ultra-violet de la nucléine aux groupements pyrimidique et purique qu'elle contient.

ARTHUS.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie minérale, publié sous la direction de **Henri MOISSAN**, membre de l'Institut. Tome V et dernier ; Masson et C^{ie}, éditeurs.

Le tome V et dernier de la *Chimie minérale*, de M. Moissan, vient de paraître ; il constitue un beau volume de 970 pages, fidèle à ses devanciers au point de vue du soin et de l'exactitude, et qui renferme les articles suivants : Cuivre (Sabatier) ; Métallurgie du

cuivre (Brochet); Alliages du cuivre (Charpy); Mercure (André); Argent (Colson); Or (Étard); Généralités sur les métaux du platine (Péchard); Osmium, Ruthénium (Péchard); Platine, Palladium (Chavanne); Iridium, Rhodium (Péchard).

Et maintenant que nous avons à notre disposition l'ouvrage complet, il nous est permis d'y jeter un coup d'œil d'ensemble d'en faire une appréciation exacte et de rechercher s'il a atteint le but visé. Constatons tout d'abord qu'il y a eu là le développement d'un labeur considérable, non seulement de la part des rédacteurs, mais surtout de la part du directeur de la publication, M. Moissan, et du secrétaire de la rédaction, M. Marcel Guichard. L'effort commun et convergent de toutes ces bonnes volontés est arrivé, dans un espace de temps de deux années, d'une brièveté remarquable, à présenter d'une façon méthodique et plus ou moins développée, suivant leur importance, les 40,000 composés environ qui rentrent actuellement dans l'étude de la chimie minérale. Tous les fascicules ont paru à l'époque convenue, à l'heure dite, et tous ceux qui ont eu à écrire ou à collationner des articles de ce genre savent que ce n'est pas là un mince résultat obtenu et que l'autorité de M. Moissan peut s'en enorgueillir à bon droit.

De plus, ce travail considérable, réalisé dans ces conditions spéciales de rapidité, possède encore le grand avantage de renfermer une bibliographie aussi complète que possible, et exacte. Les mémoires cités, en effet, ont été tous vérifiés par les rédacteurs, par le directeur et le secrétaire de la publication et par un bibliographe spécialement engagé à ce sujet. Il y a là, nous semble-t-il, une garantie aussi sérieuse que possible de l'exactitude des indications bibliographiques, qu'on ne retrouve certainement dans aucun ouvrage analogue. Étant donné que la *Chimie minérale*, de M. Moissan, renferme 35,000 de ces indications bibliographiques, on peut juger de la méthode, de la minutie et des recherches fastidieuses que se sont imposées tous les vérificateurs pour mener à bien cette importante partie de l'œuvre entreprise.

En dehors de ces qualités de fond : rapidité et exactitude, que nous venons de signaler, nous pouvons aussi constater que tous les articles sont conçus dans le même esprit et sont présentés d'une manière analogue, ce qui donne de l'unité à l'ouvrage malgré la diversité de ses rédacteurs, et ce qui n'a pu être obtenu que par la centralisation et la revision de tous ces articles dans les mains de la direction. Les titres et sous-titres des volumes, la justification des divers chapitres, les tables des matières, la liste alphabétique de toutes les combinaisons étudiées qui est adjointe au dernier

volume facilitent la lecture et les recherches. Les qualités de clarté et de précision inhérentes à notre race sont ainsi bien mises en valeur ; elles rendent l'œuvre plus aisée à assimiler et lui donnent un cachet national qui en constituera certainement un des principaux mérites, dont une partie rejaillira à juste titre sur les éditeurs.

M. Moissan semble ainsi avoir parfaitement atteint le but qu'il poursuivait : il a fixé dans ces cinq tomes, comprenant au total près de 5000 pages, l'état actuel de la *Chimie minérale*, basé sur des sources sûres et sur des mémoires originaux. Il aura rendu là à la science, et particulièrement à la chimie française, un véritable service qui restera attaché à son nom et dont auront lieu d'être fiers tous ceux qui auront collaboré avec lui à cette œuvre.

A. HÉBERT.

Notions fondamentales de chimie organique, par Ch. MOUREU
professeur à l'École supérieure de pharmacie de l'Université de Paris ; deuxième édition, revue et augmentée ; chez Gauthier-Villars.

La rapidité avec laquelle a été épuisée la première édition du petit livre de M. Moureu montre combien il répondait à un besoin réel. Entre les ouvrages élémentaires, trop pauvres en faits, et les traités proprement dits, où les questions les plus simples s'accompagnent presque toujours de descriptions embarrassantes pour le débutant, il y avait place, en effet, pour un ouvrage qui serait véritablement une « Introduction à l'étude de la chimie organique ». Ici, l'auteur devait s'attacher uniquement à mettre en relief les grandes lignes de la science, à définir nettement les différentes fonctions de la chimie organique, afin d'en faire mieux ressortir les rapports : cette tâche, M. Moureu l'a accomplie avec un rare bonheur. Il n'en faut pas d'autre preuve que l'estime dont son livre jouit, non seulement auprès des étudiants de nos Écoles, mais encore auprès de ceux qui, sans avoir le loisir d'approfondir, ont le désir d'être mis au courant.

Le plan, primitivement adopté n'a pas été modifié dans cette deuxième édition. Le premier chapitre est consacré à l'étude des lois et définitions indispensables pour la compréhension des théories servant de base à la chimie organique : molécule, atome,

valence, enchainement du carbone, etc... Ce chapitre, tout entier, est remarquable par la précision et la netteté avec lesquelles sont exposées des notions délicates à enseigner entre toutes. A ce titre, le dernier paragraphe, relatif à la stéréochimie, mérite une mention spéciale. Puis, se succèdent les différentes fonctions chimiques : les hydrocarbures acycliques et cycliques, les alcools, les phénols, les aldéhydes, les matières sucrées (l'histoire chimique de ces dernières est succinctement, mais excellemment exposée). Viennent ensuite les fonctions azotées, les composés organominéraux, et, enfin, les composés hétérocycliques (furfurane, thiophène, pyridine, etc...). Pour chaque classe de corps sont décrits les modes de formation et les propriétés générales les plus importantes ; mais l'auteur a omis, à dessein, tout détail de manipulation et toute monographie.

Cette nouvelle édition présente toutefois quelques modifications : la partie historique y trouve maintenant sa place ; pour chaque découverte importante, l'auteur et l'époque sont indiqués, addition des plus heureuses, car elle marque, en quelque sorte, les étapes successives de l'évolution de la chimie organique. Ces dernières années ont vu se réaliser quelques découvertes intéressantes ; celles qui présentent le caractère de simplicité et de généralité le plus marqué sont signalées : parmi celles-ci, la méthode d'hydrogénation si féconde de MM. Sabatier et Senderens est décrite avec quelque détail au chapitre des hydrocarbures saturés et mentionnée à l'occasion des hydrocarbures hexahydrobenzéniques, des alcools, des nitriles, etc... ; à côté d'elle, l'utilisation des réactifs organomagnésiens de M. Grignard est fréquemment indiquée.

Ainsi mis à jour, ce petit livre n'a rien perdu de son caractère primilif : il représente ce qu'il y a d'essentiel dans la prodigieuse multiplicité des faits connus, et l'auteur, par le choix judicieux d'un certain nombre d'entre eux, a su dégager une impression claire, une intelligence exacte, juste et complète de la chimie organique.

MARCEL SOMMELET.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 JUIN 1906.

Présidence de M. A. GAUTIER, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. POULARD, pharmacien, 61, boulevard Malesherbes.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. FAVARD (René-Victor-Eugène), ingénieur-chimiste, pharmacien, au laboratoire des mines Sainte-Marguerite, par les Vans (Ar-dèche), présenté par MM. A. GAUTIER et BÉHAL ;

M. DE OSA (A.-S.), docteur en philosophie, rue de Courcelles, 45, présenté par MM. ROY et TIFFENEAU ;

M. STERBA, assistant de chimie à l'Université tchèque, Vinoh-rady Prichmagerova, 8, à Prague, présenté par MM. MOISSAN et LEBEAU.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert ;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach ;

Les prix Nobel 1903.

MM. BÉHAL et SOMMELET ont déposé un pli cacheté à la date du 22 juin 1906.

M. COFFIGNIER a déposé un pli cacheté à la date du 22 juin 1906.

M. le Président annonce que M. Maquenne fera, le 6 juillet, une conférence sur l'amidon et sa saccharification.

Par suite du retard à l'envoi du dernier procès-verbal, il est décidé que l'approbation des comptes de l'exercice 1905 est reportée à la prochaine séance du 13 juillet.

MM. TRILLAT et SAUTON exposent la méthode qu'ils ont suivi pour contrôler le procédé de dosage de la matière albuminoïde du lait, insolubilisée par la formaldéhyde. Ils ont établi : 1° que toute la matière albuminoïde était séparée ; 2° qu'elle possédait bien la composition élémentaire de la caséine purifiée d'après le procédé Hammarsten ; 3° qu'elle n'avait subi aucune variation de poids.

MM. Trillat et Sauton ont appliqué leur méthode pour le dosage de la caséine non encore transformée dans le fromage et font ressortir tout l'intérêt que l'on peut en tirer, aussi bien pour la détermination de la composition des fromages que pour l'étude de la marche de leur maturation.

Après avoir décrit le mode opératoire du nouveau procédé, les auteurs expliquent comment ils se sont assurés que, dans l'application de la méthode, les matières albuminoïdes ayant subi un commencement de dégradation n'étaient point insolubilisées par l'aldéhyde formique.

M. BOUGAULT, en effectuant la condensation de l'aldéhyde cinnamique avec le succinate de sodium en présence d'anhydride acétique, suivant les indications de MM. Fittig et Batt, a obtenu l'acide cinnaménylparaconique au lieu de l'acide cinnaménylisocrotonique qu'avaient obtenu les auteurs précédents. Cette différence de résultats peut s'expliquer par la facilité avec laquelle le premier acide se transforme en le second ; en effet, quelques instants d'ébullition avec l'eau suffisent pour opérer cette transformation.

M. A. GAUTIER, étudiant les réactions élémentaires qui donnent naissance aux phénomènes éruptifs et aux eaux thermales, fait connaître l'action réciproque de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau et de l'hydrogène sur l'acide carbonique. De la première réaction résulte de l'hydrogène et de l'acide carbonique ; de la seconde, de l'eau et de l'oxyde de carbone. Ces deux réactions sont réversibles et l'équilibre s'établit dans les deux cas lorsque les volumes d'oxyde de carbone, d'hydrogène, d'acide carbonique et de vapeur d'eau sont dans un tel rapport que la somme des volumes des réducteurs est égale à la somme des volumes des corps réductibles.

En même temps, il montre que, dans la réaction de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau, il se fait, depuis la température de

260° (Maquenne) jusqu'au rouge blanc, un peu d'acide formique. Cet acide a été trouvé dans les gaz volcaniques et dans quelques eaux thermales.

M. COFFIGNIER fait une communication sur l'action des phénols du naphthalène sur les Copals.

M. BOUDOUARD entretient la Société de ses recherches sur les silicones.

SÉANCE DU VENDREDI 13 JUILLET 1906.

Présidence de M. LINDET, ancien président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. FAVARD (René-Victor-Eugène), pharmacien, ingénieur-chimiste au laboratoire des mines Sainte-Marguerite, par les Vans (Ardèche) ;

M. DE OSA (A. S.), docteur en philosophie, rue de Courcelles, 45, à Paris ;

M. STERBA, assistant de chimie à l'Université tchèque, Vinohradý Prichmagerova, à Prague.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. DUPUIS (Pierre), préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Clermont, présenté par MM. THOMAS et GAUTIER ;

M. BONDOUY, ex-préparateur de chimie à l'École de Rennes, pharmacien à Connerré (Sarthe), présenté par MM. J. HAMONET et A. GAUTIER.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le cinquantième fascicule du deuxième supplément au *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de Wurtz ;

Le *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg* (cinq fascicules — 1902, 1903 et 1904).

M. le Dr BARBIERI a déposé un pli cacheté le 13 juillet 1906.

M. DE CLERMONT fait hommage à la Société chimique de trois tirages à part de M. Jordis :

- 1° Sur la préparation de l'acide silicique :
- 2° Sur quelques propriétés de l'antimoine ;
- 3° Sur la nature des colloïdes.

M. LINDET présente, de la part de MM. Pillas et Balian, un livre intitulé : *Le chimiste Dizé*. Celui-ci a joué, dans la fabrication artificielle de la soude, un rôle très important, que le nom de son collaborateur, Nicolas Leblanc, a presque totalement effacé. Les auteurs montrent, par des documents authentiques, l'influence que Dizé a exercée tant dans les essais de laboratoire, poursuivis au laboratoire de Darcet, dont il était le préparateur, que dans les essais industriels poursuivis à l'usine de la Franciade, à Saint-Denis. Les auteurs énumèrent également les autres travaux de Dizé qui offrent un certain intérêt.

Le compte rendu financier est mis aux voix et adopté.

MM. MOUREU et LAZENNEC ont généralisé la méthode de synthèse des pyrazolones de M. Rotenburg, qui consiste à faire réagir les hydrazines sur les éthers acétyléniques. Ils montrent que les amides acétyléniques conduisent aux mêmes composés, avec élimination d'ammoniaque. Enfin, ils ont trouvé, dans l'action des hydrazines sur les éthers acryliques β -oxysubstitués, un troisième nouveau mode de synthèse ; les hydrazines substituées donnent ainsi des pyrazolones isomériques avec les précédentes. Les auteurs présentent, en terminant, une série de considérations intéressant la constitution des pyrazolones.

M. RENGADE expose à la Soc. chim. ses recherches sur l'action de l'oxygène sur le césium-ammonium et le rubidium-ammonium. Le premier lui a donné les trois oxydes Cs_2O^2 , Cs_2O^3 et Cs_2O^4 . Avec le rubidium, il n'a pas été possible d'observer la formation d'un trioxyde : il ne semble se produire que Rb_2O^2 et Rb_2O^4 .

Ces oxydes ne sont purs que si l'oxydation a été conduite très rapidement. Dans le cas contraire, il se produit, par suite d'une réaction secondaire entre le métal ammonium et le bioxyde déjà formé, de l'hydrate et de l'amidure.

M. R. FOSSE communique les résultats de ses recherches sur quelques hydrols. Le xanthidrol se combine à l'hydroxylamine et à la semicarbazide. Avec l'acide malonique et l'acide cyanacéti-

que, il se transforme en acides xanthylmalonique $\left[\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{smallmatrix} \text{O} \right]$

$\left[\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix} \right]$ et xanthylecyanacétique $\left[\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{smallmatrix} \text{O} \right] \left[\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix} \right]$

Ces acides, traités par HBr acétique, scindent leur molécule en bromure de xanthyle et acides malonique ou cyanacétique.

MM. Fosse et Robyn ont uni les radicaux xanthyle et dinaphtopyryle avec les radicaux de molécules électro-négatives telles que les éthers β -cétoniques, les β -dicétones, les éthers malonique et cyanacétique. Tous ces corps, traités par les hydracides, rompent leur molécule en sels de pyryle et molécule négative.

M. Fosse, en traitant différents hydrols aromatiques par l'acide malonique, a remplacé leur OH par le radical acétique. Le $\text{CH}^3\text{-O-C}^6\text{H}^4\text{-CHOH-C}^{10}\text{H}^7$ a donné l'acide $\text{CH}^3\text{-O-C}^6\text{H}^4\text{-CH-C}^{10}\text{H}^7$



dont le paratoluide fond à 136-137°.

L'hydrol de Michler et l'ac. malonique conduisent à un dérivé β de l'ac. propionique : $[(\text{R}^2)\text{N.C}^6\text{H}^4]^2.\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$.

L'acide cyanacétique se conduit de même vis-à-vis de ces hydrols.

Le triphénylcarbinol et l'acide malonique produisent l'acide triphényl- β -propionique $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\equiv\text{C}.\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$ de Henderson.

L'ac. cyanacétique et le triphénylcarbinol se transforment en un acide $\text{C}^{22}\text{H}^{17}\text{O}^2\text{Br}$, f. v. 155°.

M. BÉHAL présente, au nom de M. Armand Gautier, les suites de ses recherches sur les gaz volcaniques.

M. A. Gautier a trouvé que la vapeur d'eau réagit au rouge sur les sulfures métalliques. Elle transforme en oxydes ceux des sulfures qui décomposent l'eau et elle réduit ceux des métaux qui ne la décomposent pas : plomb, cuivre, argent. Le soufre passe à l'état d'acide sulfureux, accompagné d'acide sulfurique. Telle est l'origine de ces acides dans les sols et les eaux volcaniques. L'hydrogène sulfuré donne lui-même les acides sulfureux et sulfurique et de l'hydrogène.

M. Georges TANRET dépose une note sur le mélézitose et le turanose.

Société chimique de Paris. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 8 JUIN 1906.

Présidence de M. P. SABATIER, président.

M. DE REY-PAILHADE fait une communication sur les caractères chimiques distinctifs entre la sérumalbumine et la myoalbumine par l'hydrogène philothionique. Le mémoire paraîtra *in extenso* dans le *Bulletin*; il sera accompagné de quelques considérations générales sur l'hydrogène philothionique.

M. MAILHE présente une note de M. Boudet sur le dosage du tannin dans les matières tannantes, dans laquelle l'auteur modifie la méthode indiquée par M. F. Jean. Cette modification consiste dans le titrage de l'iode en excès par l'hyposulfite de soude, après avoir fait réagir pendant deux heures la solution d'iode titrée avec le tannin.

M. MAILHE fait connaître les résultats de l'hydrogénation des amides à l'aide des métaux divisés : nickel et cuivre, selon la méthode de MM. Sabatier et Senderens. L'acétamide CH_3CONH_2 hydrogénée à 230° se transforme en un mélange d'éthylamine et de diéthylamine avec dégagement d'ammoniaque; la propionamide se transforme également par l'hydrogène en présence du nickel ou du cuivre à 220° , en un mélange de propylamine et dipropylamine. La succinimide hydrogénée en présence du cuivre ne subit aucune transformation; mais en présence de nickel, elle fournit une petite quantité d'amine primaire caractérisée par la réaction de la carbylamine et la réaction de Rimini au nitroprussiate et à l'acétone.

M. SURRE expose les recherches du mouillage du lait à l'aide des eaux nitratées selon une méthode qu'il a déjà décrite à propos du mouillage des vins. On coagule 100 c. c. de lait avec 1 c. c. d'acide acétique cristallisable en chauffant pendant une demi-heure au bain-marie; on filtre après refroidissement, et l'on évapore dans une capsule de porcelaine 50 c. c. du petit-lait. Lorsque le volume est réduit à 5 c. c. environ, on ajoute 5 gr. de sable fin calciné et l'on évapore à siccité; le résidu est broyé avec 2 c. c. d'eau dis-

tillée; on ajoute 25 c. c. d'alcool absolu et l'on agite. On filtre, on évapore l'alcool dans une capsule de porcelaine, et le résidu sec est repris par 1 c. c. d'eau distillée. On filtre sur un petit filtre plat, et le liquide est reçu dans un petit verre conique dans lequel on a versé, au préalable, 5 c. c. au moins de la solution sulfurique de diphénylamine. Si le lait a été mouillé, la zone bleue apparaît immédiatement à la surface de séparation des deux liquides. En mélangeant les deux couches, toute la masse se colore en bleu. Les laits purs n'ont jamais donné la réaction.

MM. Paul SABATIER et MAILHE ont étudié le carbure $C^{10}H^{18}$ que fournit l'hydrogénation directe du pinène pratiquée sur le nickel à 180° (Sabatier et Senderens). Ce corps, qui bout à 165° , est très stable et résiste énergiquement aux oxydants, même au mélange sulfonitrique. Il fournit, par l'action directe du chlore, un dérivé monochloré unique $C^{10}H^{17}Cl$, d'odeur camphrée, qui bout à 205° sous 755 mm., et un dérivé bichloré $C^{10}H^{16}Cl^2$, beaucoup moins stable, qui bout vers 135° sous 18 mm. Le dérivé monochloré est très stable et à peu près inattaqué par le sodium, le magnésium, ainsi que par l'anhydride acétique ou l'acétate de sodium. L'action de la potasse alcoolique ou du chlorure de baryum anhydre, à 300° , en sépare un terpène distinct du pinène, dont l'étude est poursuivie.

Les valeurs des pouvoirs réfringents de l'hydrure de pinène et de son dérivé chloré confirment le maintien dans la molécule de la liaison interne, qu'on admet exister dans le pinène.

L'hydrogénation du pinène réalisée sur le cuivre vers 200° fournit un carbure qui paraît être un terpène isomère du pinène et dont l'étude est continuée.

M. LE PRÉSIDENT rend compte à la Société chimique du congrès de Rome. Il annonce, en même temps, le jubilé de W. H. Perkin. Il espère que la Société chimique de Toulouse voudra participer aux fêtes données en l'honneur du savant anglais.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 85. — Étude du pouvoir oxydant de l'air sur un mélange d'iodure et d'arsénite de potassium en divers points du Mont-Blanc ; par M. R. LESPIEAU.

En 1897, M. Maurice de Thierry a publié, aux *Comptes Rendus de l'Académie*, trois dosages d'ozone effectués, les deux premiers à Chamonix (1,050 m.), le troisième aux Grands-Mulets (3,020 m.), desquels il résulte que les 23 et 24 août 1896, l'air de Chamonix renfermait 3^{mgr},5 et 3^{mgr},9 d'ozone par 100 mc., tandis que, le 4 septembre de la même année, l'air des Grands-Mulets en renfermait 9^{mgr},4. M. de Thierry en conclut que la quantité d'ozone renfermée dans l'air croît avec l'altitude.

En vue de vérifier, par un plus grand nombre de mesures, s'il en était réellement ainsi, j'ai entrepris une série de dosages pendant les mois d'août et de septembre des années 1900 et 1901. M. Janssen a bien voulu mettre à ma disposition toutes les ressources de ses observatoires du Mont-Blanc ; qu'il me soit permis de lui en exprimer ici toute ma reconnaissance.

Voici le mode opératoire auquel je me suis arrêté :

Réactifs. — Comme on le fait à Montsouris, j'ai employé, pour absorber l'ozone, un mélange d'iodure et d'arsénite de potassium, mais en solutions plus concentrées. Je constituais trois solutions :

1° Solution A renfermant par litre :

As ² O ³	0,495 ^{gr}
KI	5
CO ³ KH.....	1,5
CO ³ NaH.....	2,5

2° Solution B renfermant par litre :

I.....	0,127 ^{gr}
KI	0,18

3° Solution C. Celle-ci se faisait au moment de l'usage en mêlant 20 cmc. de la solution A et 180 cmc. d'eau distillée. La solution C servait à absorber l'ozone et la solution B était employée à titrer C avant et après le passage de l'air.

Ma solution d'iode était environ six fois plus concentrée que celle de M. de Thierry ; mais alors qu'il opérait sur 400 l. d'air, je comptais opérer sur un volume beaucoup plus grand.

Barboteur. — C'était une sorte de tube en U, mais le diamètre des deux branches était très inégal (1 cm. et 4^{cm},5). Au fond de la grosse branche, je plaçais un de ces disques de porcelaine percés de trous qui servent pour les filtrations à la trompe à eau, puis, à l'intérieur de ce tube, j'en introduisais un autre de diamètre un peu plus faible qui, en bas, maintenait le disque, à mi-corps bouchait le tube en U à l'émeri et, en haut, se rétrécissait et se trouvait bouché lui-même à l'émeri par un tube de verre recourbé de 1 cm. de diamètre.

J'utilisais deux barboteurs placés à la suite l'un de l'autre ; le premier renfermait 40 cmc. de la solution C, le deuxième 20 cmc. Lors du passage de l'air, qui arrivait par le côté étroit du tube en U, tout le liquide était soulevé au-dessus du disque et divisé en un très grand nombre de petites bulles.

On voit que je m'étais inspiré de l'appareil si ingénieux avec lequel M. Schloesing a effectué ses dosages d'ammoniaque dans l'atmosphère. J'ai employé des disques de porcelaine au lieu de disques de platine, par économie, et peut-être en l'espèce cela vaut-il mieux, le platine pouvant, en présence d'air, exercer une action oxydante catalytique sur la solution employée.

Aspirateur. — Ne pouvant infliger à mes guides un travail trop prolongé qui eût été pénible au sommet du Mont-Blanc, je cherchai à réaliser une aspiration mécanique. A cet effet, j'utilisai le passage de la vapeur d'eau (produite dans une chaudière en cuivre de laboratoire, sous une pression de 12 à 13 cm. de mercure) dans une trompe ordinaire en verre. J'obtins ainsi le passage, dans mes barboteurs, d'un mètre cube d'air par heure.

Cet air se rendait ensuite dans un compteur à gaz qui s'était montré assez exact ; j'arrêtais l'expérience quand il avait passé 2 mètres cubes.

Résultats. — Voici les résultats obtenus :

Lieu	Date.	Météorologie.	Temp.	Pression.	cc. d'iode.
Glacier des Bossons, 1250 m.					
I.....	22 août 1900	Beau	18°	669	3,9
II.....	23 —	—	19°	669	4,2
III.....	6 août 1901	Vent S.-E. modéré	11°	672	4,2
IV.....	7 —	—	13°	671	4,0
V.....	7 —	Calme	15°	671	3,9
VI.....	9 —	Grand vent S.-E.	14°	673	4,4
Grands-Mulets, 3050 m.					
VII.....	27 août 1900	Brouillard épais	4°	531	3,2
VIII.....	31 août 1901	Beau	5°	535	3,2
IX.....	31 —	—	6°5	535	3,4
Sommet, 4810 m.					
X.....	8 septembre 1900	Beau	-5°5	425	2,3
XI.....	23 août 1901	Brouillard	-3°5	422	2,7
XII.....	26 —	Neige gd vent S. O.	-3	421	2,8
XIII.....	26 —	—	-5	421	2,7

Volume d'air mis chaque fois en jeu : 2,000 litres.

Je n'ai pas cru devoir opérer dans Chamonix même, pensant que mes opérations seraient plus comparables si elles étaient toutes effectuées sur le glacier; au sommet, j'ai dû, pour empêcher la congélation du liquide dans les barboteurs, les maintenir un peu au-dessus de 0° à l'aide d'un bain-marie.

Si on évalue en gros la moyenne des observations, on arrive aux nombres suivants :

	H.	T.	I.
Bossons.....	670 ^{mm}	14°5	4 ^{cc} ,1
Grands-Mulets	534	+5	3,27
Sommet.....	422	-4	2,6

En ramenant les observations au cas de 2 mc. mesurés à 0° et 760, on trouve :

	Bossons.	Grands-Mulets.	Sommet.
Pour 1900 et 1901.....	4,88	4,74	4,70
Pour 1901 seul.....	4,87	4,78	4,86

Si nous admettons *a* — que seul l'ozone a agi sur les réactifs *b* — que tout l'ozone présent a agi, nous serons amenés à la conclusion suivante : le poids d'ozone contenu dans l'air des glaciers du Mont-Blanc est d'environ 4^{mgr},5 pour 100 kilos d'air, pendant les mois d'août et septembre, et cela quelle que soit l'altitude.

Mais les deux hypothèses *a* et *b* ne peuvent être complètement acceptées ; la présence du chlore est improbable, celle de produits nitreux me paraît peu à craindre en solution basique, néanmoins il est prudent d'admettre qu'on a mesuré le pouvoir oxydant de l'air sur une solution particulière sans spécifier qu'il s'agit d'ozone.

Mais la critique la plus sérieuse est celle-ci : avec une proportion d'ozone certainement très faible et un courant gazeux aussi rapide, l'absorption ne saurait être complète ; la division du courant gazeux par le disque troué atténue le mal, mais ne le supprime pas. Il est vrai que, dans aucune de ces expériences, le deuxième barboteur n'a subi une oxydation appréciable ; néanmoins, je n'accorde pas à mes nombres plus de confiance qu'ils n'en méritent et je les donne seulement à titre de première approximation.

Au cours de ces travaux, j'ai reconnu la nécessité d'opérer à une certaine distance des locaux habités, et j'ai vu également que l'eau donnée par la fusion de la glace, du moins au voisinage des routes suivies, ne pouvait remplacer l'eau distillée.

**N° 86. — Sur l'attaque du platine par l'acide sulfurique ;
par M. L. QUENNESSEN.**

L'action de l'acide sulfurique sur le platine a donné lieu à de nombreux mémoires ; parmi les plus importants, on peut citer ceux de Scheurer-Kestner (1) et Conroy (2). Le premier admettait que la présence des produits nitreux hâtait la dissolution du platine dans l'acide sulfurique ; le second, au contraire, leur attribuait une action retardatrice.

Tout récemment, M. Delépine (3) a signalé une attaque du métal notablement plus élevée que celle qu'indiquent les chiffres donnés par Scheurer-Kestner ; de plus, d'après ses observations, l'addition d'acide azotique à l'acide sulfurique n'influerait nullement sur la vitesse d'attaque.

La question ne me paraissant pas plus résolue qu'auparavant, j'ai donc entrepris avec l'acide sulfurique *pur* un certain nombre de recherches dont les résultats jetteront un jour nouveau sur ce problème qui a intéressé à un si haut point la grande industrie chimique.

(1) SCHEURER-KESTNER, *C. R.*, 1878, t. 86, p. 1082 ; *Bull. Soc. chim.* (2), 1875, t. 24, p. 501 ; *ibid.*, 1878, t. 30, p. 28 ; *C. R.*, 1880, t. 91, p. 59.

(2) J. T. CONROY, *Journ. Soc. chim. ind.*, 1903, t. 22, p. 465.

(3) M. DELÉPINE, *C. R.*, 1905, t. 141, p. 866 et 1013.

Après avoir vérifié par le sulfate ferreux et aussi par la diphenylamine que l'acide sulfurique employé était entièrement exempt de produits nitreux, j'ai tout d'abord étudié l'action de l'acide à 94 0/0 de SO^4H^2 sur le platine *du commerce*. Dans ce but, j'ai pris du métal servant à confectionner les vases à concentrer cet acide et, de plus, j'ai exagéré à dessein la température en dépassant notablement le maximum de 288° , atteint dans l'industrie, pour obtenir l'acide à 94 0/0 de monohydrate. Et, pour finir, j'ai répété les mêmes essais avec du platine *pur* que j'ai spécialement préparé à ce sujet. D'autre part, pour écarter l'action sur le platine du sulfate acide de potassium utilisé par M. Delépine en vue d'élever le point d'ébullition, j'ai opéré en tube scellé entre 390° et 400° . Sainte-Claire Deville (1) a, du reste, indiqué que ce sel attaquait le platine au niveau de la zone d'air.

Les résultats de ces divers essais, qui tous ont eu une durée égale à 9 heures vers 400° , ont été donnés en rapportant l'attaque à un décimètre carré de métal pendant une heure (50^{cm^2} sur chaque face).

Avec le platine *du commerce*, la chauffe a été faite : 1° dans le vide et 2° dans une atmosphère d'oxygène.

Dans le vide, l'attaque a été de $0^{\text{sr}},001$ par décimètre-heure et dans l'oxygène de $0^{\text{sr}},124$; dans cette deuxième expérience, à l'ouverture du tube, j'ai, en outre, constaté un vide partiel correspondant à 35 mm. de mercure pour le volume du tube que j'ai employé. Il y a donc eu une absorption d'oxygène.

Avec le platine *pur*, dans les mêmes conditions, les résultats ont été les suivants :

Dans le tube rempli d'oxygène, l'attaque n'a plus été que de $0^{\text{sr}},0227$ par décimètre-heure, et, dans celui où le vide avait été fait, $0^{\text{sr}},0006$.

Dans ces quatre essais, les lames de métal avaient été enroulées en spirales ; j'ai pu alors constater que seules les parties immergées dans l'acide avaient été attaquées, les surfaces restées en dehors du liquide ayant conservé tout leur brillant.

Le platine *du commerce* est fortement moiré, tandis que le métal *pur* n'est que décapé.

Ces faits établis, j'ai continué ces recherches exclusivement avec du platine *pur*, en présence d'acides à différents degrés de concentration et dans le vide seulement, l'intervention de l'oxygène ayant été nettement établie par les premiers essais.

(1) Comité international des poids et mesures (*Procès-Verbaux* de 1877, p. 168).

Avec l'acide SO^4H^2 contenant un excès d'anhydride (environ 2 0/0), l'attaque a été de $0^{\text{gr}},0265$ par décimètre-heure, sensiblement la même que celle du métal pur dans l'oxygène, et, à l'ouverture du tube, j'ai constaté nettement la présence d'acide sulfureux, ainsi que dans les *deux expériences suivantes* :

Avec de l'acide titrant 98.6 0/0, SO^4H^2 , l'attaque a été de $0^{\text{gr}},0076$ par décimètre-heure, tandis que, avec de l'acide à 96.75 0/0, la perte n'a été que de $0^{\text{gr}},0014$. Dans cette dernière expérience, la température a été accidentellement, pendant une heure environ, portée à 450° .

En résumé, je peux conclure que dans les premiers cas, avec un acide tel que celui livré au commerce par l'industrie, c'est l'oxygène de l'air qui intervient comme agent oxydant; tandis qu'avec l'acide sulfurique à titre élevé en l'absence d'oxygène libre, c'est l'anhydride sulfurique en solution dans l'acide sulfurique qui fournit l'oxygène nécessaire à l'oxydation par suite d'un phénomène de même genre que celui qui sert à la préparation de l'acide sulfureux avec les métaux communs; le mécanisme peut, en effet, se comprendre si l'on se reporte aux travaux de Dittmar (1) sur la dissociation de SO^4H^2 en $\text{SO}^3 + \text{H}_2\text{O}$ dans les acides sulfuriques à titre très élevé.

(Travail exécuté au laboratoire de chimie de l'Ecole normale supérieure.)

N° 87. — Action de l'acide bromhydrique sur les alcools saturés primaires et secondaires; par M. H. FOURNIER.

L'éthérification des alcools *saturés primaires et secondaires* par l'acide bromhydrique a été effectuée jusqu'ici de la manière suivante :

L'alcool est saturé à froid d'acide bromhydrique gazeux ou additionné d'acide bromhydrique fumant, puis il est chauffé en *tube scellé* pendant plusieurs heures à une température qui varie suivant la nature de l'alcool, mais qui est ordinairement comprise entre 100° et 150° .

J'ai constaté que l'emploi du tube scellé est inutile, et que les bromures se préparent avec un rendement excellent à la pression ordinaire.

Un courant régulier de gaz acide bromhydrique est obtenu en

(1) DITTMAR, *Journ. of the Chemical Society* (2), 1869, t. 7, p. 446.

laissant tomber goutte à goutte du brome dans le toluène, en présence de 2 0/0 de son poids de fil de clavecin (1).

Le gaz HBr passe dans un réfrigérant à reflux, puis dans un tube en U contenant un fragment de phosphore blanc et une petite quantité d'eau; il arrive finalement dans un ballon où se trouve l'alcool à éthérifier. Ce ballon, qui est chauffé au bain de paraffine, est surmonté d'une colonne Vigreux, à la suite de laquelle on adapte un réfrigérant descendant. L'opération s'accomplit en deux phases :

1° Pendant l'écoulement de la première moitié du brome, l'alcool est maintenu à une température inférieure de quelques degrés à son point d'ébullition : tout le gaz HBr est absorbé et aucun dégagement de vapeur ne s'observe.

2° On verse la seconde moitié du brome, et la température du bain de paraffine est élevée de quelques degrés de manière à déterminer la distillation du bromure. Quand tout le brome a été introduit (on en a mis un peu plus que la quantité nécessaire pour faire le bromure alcoolique), on élève la température du toluène pour chasser HBr, et en même temps, on chauffe un peu plus fort le bain de paraffine pour achever la distillation du bromure.

Celui-ci est reçu dans un matras contenant de l'eau sous laquelle il se rassemble. Il est décanté, lavé successivement avec une solution faible de potasse et avec de l'eau, séché sur du sulfate de sodium et distillé. Le rendement en bromure pur dépasse toujours 75 0/0.

Je vais indiquer les conditions dans lesquelles j'ai opéré l'éthérification des différents alcools.

Bromure d'éthyle. — L'alcool éthylique à 95 0/0 est chauffé à 70° pendant la première phase de l'opération, puis sa température est élevée lentement jusqu'à 80° : la distillation du bromure s'effectue. On l'achève, en portant le ballon à 90°.

Bromure de propyle normal. — L'alcool propylique pur, bouillant à 97°, est maintenu à 85°-90° ; la distillation du bromure de propyle s'établit dès que celui-ci est en quantité notable. On la termine en chauffant quelques instants à 120°.

Bromure d'isopropyle. — Le ballon contenant l'alcool isopropylique est chauffé à 70°-75° pendant la première partie de l'opé-

(1) Ce carbure, maintenu par un bain d'eau à une température de 30° à 35°, se transforme en un mélange de *o*- et *p*-bromotoluènes. Il suffit de placer ces derniers dans une glacière pour amener la cristallisation du *p*-bromotoluène et le séparer de son isomère.

ration; une légère élévation de température détermine ensuite la distillation du bromure, qui ne s'achève toutefois qu'en portant le bain de paraffine à 120°.

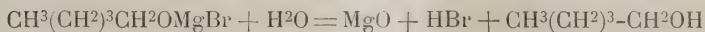
Bromure de butyle normal. — L'alcool butylique normal qui a servi à ces recherches a été préparé à l'aide du bromure de propyl-magnésium et du trioxyméthylène, conformément aux indications données par M. Grignard (*Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, 1902, t. 134). Le gaz acide bromhydrique, dirigé dans cet alcool, y est totalement absorbé, tant que la température se maintient vers 100°; en chauffant un peu plus fort (102°-110°), le bromure distille. A la fin seulement, on pousse la distillation jusqu'à 135°.

Le bromure de butyle, ainsi obtenu, a été employé ultérieurement pour préparer l'alcool amylique normal.

Bromure d'isobutyle. — 110 grammes d'alcool isobutylique, bouillant à 108°, sont placés dans un ballon traversé par un courant de gaz bromhydrique. La température est de 95°-100° pendant les deux premières heures de l'opération; elle est de 105°-115° dans la période de distillation du bromure. Mais les dernières portions de cet éther ne passent que vers 130°-140°.

Cette préparation, dont la durée totale est d'environ 5 heures, fournit 160 grammes de bromure d'isobutyle, bouillant à 91°-93°, qui seront transformés en alcool isoamylique.

Bromure d'amyle normal. — L'alcool, dont je me suis servi pour faire ce bromure, a été obtenu synthétiquement par la réaction du trioxyméthylène sur le dérivé magnésien du bromure de butyle normal :



Le bromure de butylmagnésium, dissous dans l'éther anhydre, est additionné de trioxyméthylène, puis chauffé 24 heures à l'ébullition. Le rendement en alcool amylique normal est d'environ 50 0/0 de la théorie.

Une certaine quantité de cet alcool qui bouillait à 136°-139° a été soumise à l'action du gaz HBr d'abord à la température de 105°-110°, puis à 135°-140°, qui est suffisante pour amener la distillation de la plus grande partie de l'éther formé; le départ des dernières portions de ce corps s'effectue seulement vers 160°.

Le bromure ainsi produit est lavé à la potasse diluée et à l'eau, séché sur du sulfate de sodium et rectifié. Il passe de 127° à 129°.

Bromure d'isoamyle synthétique. — L'alcool isoamylique ou méthyl-3-butanol-1 $\text{CH}^3\text{-CH-CH}^2\text{-CH}^2\text{OH}$, qui a été utilisé dans



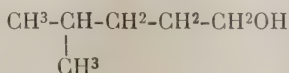
ces recherches, avait été préparé par la condensation du trioxyméthylène avec le bromure d'isobutyl-magnésium. Cette méthode de synthèse avait déjà été employée par M. Locquin [*Bull. Soc. Ch.* (3), t. 33, année 1904] et par M. Rainer (*Monatshefte*, 1904).

Cet alcool isoamylique est chauffé au bain de paraffine d'abord à 105°-110°, puis après que la moitié du brome nécessaire à l'éthérification eut été versée, on laisse la température s'élever. La distillation du bromure se fait presque tout entière de 118° à 125° et s'achève à 140°.

Le produit rectifié et bouillant de 117° à 119° servira à la préparation de l'alcool isohexylique.

Bromure d'isohexyle synthétique. — On sait que l'alcool amylique de fermentation est un mélange d'alcool isoamylique et de méthyl-2-butanol-1. C'est de ce mélange que divers auteurs sont partis pour obtenir l'alcool isohexylique. (Rossi, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 133; GRIGNARD, *Comptes rendus*, t. 134.)

J'ai préparé une certaine quantité de méthyl-4-pentanol-1



par la réaction du trioxyméthylène sur le dérivé magnésien du bromure d'isoamyle synthétique, et c'est cet alcool isohexylique ainsi obtenu synthétiquement qui a été éthérifié par le gaz bromhydrique à 105°-110°. Sa température doit ensuite être élevée à 135°-145° pour que la distillation du bromure s'effectue. Celui-ci passe à la rectification entre 143° et 145°.

En résumé, il est facile d'obtenir les éthers bromhydriques des alcools saturés primaires avec des rendements très satisfaisants, et cela, sans qu'il soit nécessaire de chauffer en vase clos les matières réagissantes. D'autre part, la condensation des dérivés organomagnésiens avec le trioxyméthylène (GRIGNARD, *C. R.*, t. 134) constitue une excellente méthode pour remonter d'un alcool à son homologue primaire supérieur.

La combinaison de ces deux techniques permet donc de se procurer rapidement un certain nombre d'alcools primaires.

Je me suis assuré que l'éthérification par le gaz HBr d'un alcool propylique (86°-99°) dont le prix est peu élevé, conduit à un mélange de bromures d'éthyle et de propyle facilement séparables

par distillation, le premier bouillant à 39° et le second à 72°. Cet alcool peut donc, à défaut du produit pur, être choisi comme point de départ pour la préparation des alcools butylique normal et amylique normal. L'alcool isobutylique pur, qui est peu coûteux, peut servir de matière première pour les alcools isoamylique et iso-hexylique synthétiques.

(Laboratoire de chimie de l'École normale supérieure.)

N° 88. — Sur la stabilité des dissolutions aqueuse et alcoolique d'anhydride acétique; par MM. A. et L. LUMIÈRE et H. BARBIER.

Dans un précédent mémoire (1), nous avons signalé le fait que l'anhydride acétique est soluble dans l'eau à l'état d'anhydride. Nous avons montré que cette dissolution aqueuse conserve les propriétés de l'anhydride acétique et qu'elle peut servir à l'acétylation de diverses bases. Nous avons, enfin, fait ressortir les avantages que possède ce procédé d'acétylation en solution aqueuse dans les cas où l'on veut acétyler des corps à fonction mixte ou renfermant des groupements incompatibles, et nous avons donné des exemples variés de l'application de cette méthode.

A ce sujet, nous avons le devoir de mentionner une antériorité qui nous avait échappé lors de notre première publication. Hinsberg (2) a déjà signalé la possibilité d'acétyler les bases aromatiques simples en présence d'eau, et, bien qu'il n'ait pas donné à ce procédé tout le développement qu'il nous a paru comporter, cet auteur a reconnu avant nous que la présence de l'eau n'est pas un obstacle à l'emploi de l'anhydride acétique.

La solubilité dans l'eau de l'anhydride acétique est de 12 0/0 environ. Par l'addition à 100 parties d'eau froide de quantités inférieures à 12 parties d'anhydride acétique, la dissolution s'obtient immédiatement par simple agitation du liquide. Si l'on emploie plus de 12 parties d'anhydride, la dissolution n'est pas complète et ne peut être obtenue qu'au bout d'un temps plus ou moins long, après qu'une certaine proportion d'anhydride s'est hydratée.

Menschutkin et Wasilliew (3) ont étudié déjà la vitesse d'hydratation de l'anhydride acétique. Mais leurs recherches sont relatives à l'action de petites quantités d'eau qu'ils dissolvaient dans

(1) A. et L. LUMIÈRE et H. BARBIER, *Bull. Soc. chim.*, 1905, p. 783.

(2) O. HINSBERG, *D. ch. G.*, 1890, p. 2962.

(3) *D. ch. G.*; t. 21, p. 192.

l'anhydride acétique en présence d'acide acétique comme dissolvant commun. Leurs essais n'ont donc pas porté sur la stabilité des dissolutions aqueuses d'anhydride acétique, et c'est à cette étude que nous nous sommes livrés.

Comme procédé de dosage, nous avons adopté le principe de la méthode de Menshutkin et Wasilliew, que nous avons modifiée en la simplifiant. Cette méthode consiste à faire agir le mélange d'anhydride et d'acide acétique sur de l'aniline. L'anhydride acétique non encore hydraté se transforme immédiatement en acétanilide en libérant la moitié de sa molécule à l'état d'acide acétique. L'anhydride acétique qui s'est hydraté fournit deux molécules d'acide acétique, et, après titrage avec une liqueur alcaline titrée, on peut calculer la proportion d'anhydride non encore hydraté qui se trouve dans la solution.

Dans 2 ballons jaugés de 250 cc., nous avons introduit une certaine quantité d'eau distillée, ajouté dans chacun d'eux respectivement 12^{gr},5 et 25 gr. d'anhydride acétique pur et complété rapidement à 250 cc. avec de l'eau, de façon à avoir deux solutions, l'une à 5 0/0, l'autre à 10 0/0 d'anhydride. Nous avons ensuite prélevé immédiatement, puis, de dix en dix minutes, 10 cc. pour le titrage qui a été effectué de la façon suivante : Dans un flacon de 50 cc. environ, bouché à l'émeri, on introduit 2 cc. d'aniline pure. On ajoute les 10 cc. à titrer, on agite rapidement, puis, sans s'inquiéter du précipité d'acétanilide, on titre à la soude normale en présence de phénolphthaléine. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

Proportion 0/0 d'anhydride acétique hydraté en solution aqueuse à

TEMPS	5 0/0		10 0/0	
	à 15°	à 0°	à 15°	à 0°
immédiat...	9.2	4.6	11.5	9.8
10'	52.5	35.	58.2	34.6
20'	74.2	48.4	71.	51.1
30'	89.7	60.8	78.9	60.
40'	95.7	69.	86.6	67.
50'	100.	76.2	91.7	73.3
60'	"	80.4	93.3	77.9
70'	"	85.5	94.6	81.5
80'	"	89.6	96.4	85.1
90'	"	93.8	97.9	88.9
100'	"	96.9	100.	92.8
110'	"	100.	"	94.8
120'	"	"	"	95.8
130'	"	"	"	97.4
140'	"	"	"	98.5
150'	"	"	"	99.4
160'	"	"	"	100.

Il résulte de ces chiffres que l'hydratation est assez rapide au début, puisque dans le temps matériellement nécessaire pour faire la solution et en prélever 10 cc. pour le titrage, une proportion déjà notable d'anhydride acétique s'est hydratée. Cette vitesse d'hydratation décroît à mesure que la proportion d'anhydride devient plus faible. On constate aussi que l'hydratation est d'autant plus rapide que la dilution de l'anhydride est plus grande et que la température de la solution est plus élevée.

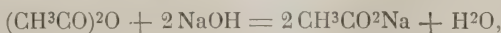
Il s'ensuit que, dans les opérations d'acétylation en solution aqueuse, il faudra employer les dissolutions d'anhydride acétique aussitôt préparées et prendre en anhydride un certain excès sur la quantité calculée.

Nous avons aussi étudié la stabilité, à température ordinaire, des solutions d'anhydride acétique dans l'alcool absolu. On sait que ces deux corps réagissent l'un sur l'autre selon l'équation



mais on ne s'est pas, jusqu'à présent, préoccupé de la vitesse de cette réaction que nous avons reconnue être extrêmement lente. Menshutkin (1) a cependant publié plusieurs études sur ce sujet, mais il s'est placé au seul point de vue de la comparaison de l'action des divers alcools sur l'anhydride acétique. Il a mélangé des quantités équimoléculaires d'anhydride acétique et d'un grand nombre d'alcools avec 15 vol. de benzène, et, après avoir chauffé à 100° pendant un temps déterminé, il a titré l'acide acétique formé. Il a ainsi obtenu d'intéressantes données sur l'influence de la constitution des alcools sur leur vitesse d'éthérification. Mais il ne s'est pas préoccupé de la stabilité de la dissolution alcoolique d'anhydride acétique, et c'est cette étude que nous avons faite d'une façon sommaire.

Le titrage, dans ce cas, consiste simplement dans la neutralisation du mélange avec la soude titrée sur laquelle l'anhydride réagit immédiatement selon la formule



tandis que l'anhydride, qui a réagi sur l'alcool, ne neutralise qu'une seule molécule de soude caustique.

Nous avons préparé deux solutions d'anhydride acétique dans l'alcool absolu, l'une à 10 0/0 d'anhydride, l'autre en proportions équimoléculaires, soit 102 p. d'anhydride pour 46 p. d'alcool, et

(1) *D. ch. G.*, t. 18, p. 355 ; t. 19, p. 623.

nous avons de jour en jour prélevé un volume déterminé de ces solutions pour le titrage.

A l'occasion de ces titrages, nous avons constaté un fait curieux, une anomalie pour laquelle il nous a paru difficile de trouver une explication. En titrant par la soude normale une solution alcoolique d'anhydride acétique, le virage alcalin se produit bien avant que la neutralisation calculée soit effectuée. En ajoutant des quantités croissantes d'eau, on constate que le volume de soude nécessaire au virage augmente jusqu'à se rapprocher de la quantité calculée. Le tableau suivant montre la marche de ce phénomène.

10 cc. de solution alcoolique d'anhydride acétique à 10 0/0 sont théoriquement neutralisés par 19^{cc},6 de soude normale. On trouve au titrage les résultats ci-dessous :

10 cc. sol. alcool. d'anhydr. acét.....	14.7 cc. NaOH norm.
10 cc. — — — + 50 cc. eau...	17.8 — —
10 cc. — — — 100 — ...	18. — —
10 cc. — — — 200 — ...	18.5 — —
10 cc. — — — 300 — ...	19. — —

L'on voit qu'en ajoutant des doses massives d'eau, la quantité de soude nécessaire se rapproche du volume théorique 19^{cc},6.

Si, au contraire, on ajoute de l'alcool absolu au lieu d'eau, le chiffre de soude baisse encore :

10 cc. sol. alcool. d'anhyd. acét. + 25 cc. alcool.....	12.3 cc. NaOH
10 cc. — — — 50 —	11.6 —
10 cc. — — — 100 —	11.1 —
10 cc. — — — titrés avec solution	
normale alcoolique de NaOH.....	10.3 —

Ce phénomène est tout à fait indépendant de l'éthérification de l'alcool par l'anhydride acétique. Toutes ces variations peuvent être constatées immédiatement sur les dissolutions fraîchement préparées, tandis que l'éthérification est un phénomène de longue durée qui ne devient appréciable qu'après plusieurs heures de contact. Tous les indicateurs colorimétriques ont donné les mêmes résultats. Enfin, les titrages d'anhydride acétique dans l'eau ou d'acide acétique dans l'alcool donnent des chiffres correspondant à la théorie. C'est donc bien dans la présence simultanée de l'anhydride acétique et de l'alcool qu'il faut rechercher la cause de ce phénomène.

Revenant à la stabilité des solutions alcooliques d'anhydride acétique, nous avons, comme nous l'avons dit, préparé deux solutions, l'une à 10 0/0 d'anhydride, l'autre équimoléculaire, et nous

avons, chaque jour, prélevé un volume déterminé pour le titrage. Celui-ci a été effectué sur 10 cc. de solution en présence de 200 cc. d'eau pour diminuer l'influence perturbatrice de l'alcool. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

Proportion d'anhydride éthérifiée dans :

Après	Sol. alcool. à 10 0/0	Solution équimoléculaire
1 jour.....	25.3 0/0	28.7 0/0
2 jours....	51.6 »	57.4 »
3 »	66.2 »	67. »
5 »	79.5 »	83.5 »
15 »	88. »	92.2 »
30 »	91.6 »	95.6 »

L'on voit qu'après un mois, l'éthérification n'est pas encore complète. Nous nous sommes assurés, par un essai parallèle, que, pendant le même temps, l'acide acétique est sans action sur l'alcool.

N° 89. — Action du sodium sur les éthers-sels des acides gras.

Préparation des acyloïnes du type $R-CO-CH(OH)-R(I)$; par MM. L. BOUVEAULT et René LOCQUIN.

Le sodium réagit sur les éthers-sels des acides gras en présence d'alcool absolu pour donner l'alcool primaire correspondant à l'acide employé (1).



L'alcool ordinaire doit être bien déshydraté et employé en large excès; il peut être remplacé, mais sans qu'il y ait, en général, avantage, par l'alcool méthylique ou l'alcool amylique. Le rendement de la transformation peut, dans une opération bien conduite, dépasser 80 0/0 de la théorie.

Le mécanisme de cette réaction si intéressante est cependant resté tout à fait inconnu. La transformation est-elle directe ou se forme-t-il des produits intermédiaires? Il semble qu'elle soit directe, car on n'obtient pas trace de produits secondaires. On retrouve à l'état de sel de sodium tout l'éther qui n'a pas été transformé en alcool.

Quant à l'alcool au sein duquel se fait la réaction, est-il indis-

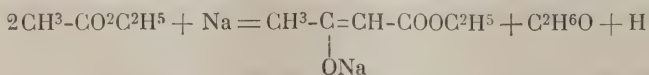
(1) L. BOUVEAULT et G. BLANC, *C. R.*, 1903, t. 136, p. 1676; *Bull.* (3), 1903, t. 29, p. 787, et 1904, t. 31, p. 666 et 669.

pensable à cette réaction ou doit-il être considéré simplement comme un réactif capable de dégager de l'hydrogène au contact du sodium sans saponifier l'éther-sel mis en œuvre? Pour répondre à cette question, il fallait chercher à dégager de l'hydrogène au moyen de sodium dans un milieu incapable de saponifier un éther-sel. Une expérience de MM. Bouveault et Blanc (*loc. cit.*) démontre que la présence de l'alcool n'est pas nécessaire. Ces auteurs ont, en effet, ajouté du sodium en petits fragments à une solution de caprylate de méthyle dans de l'oxyde d'éthyle, parfaitement débarrassé d'alcool et surnageant une couche d'eau. Ils ont constaté qu'une portion importante du caprylate de méthyle est transformée en alcool caprylique, la liqueur aqueuse très fortement alcaline ne contenant que des traces de caprylate de sodium. L'oxyde d'éthyle, empêchant le contact du caprylate de méthyle et de la soude, s'est opposé à la saponification de ce dernier, qui est hydrogéné au contact de l'hydrogène naissant. Il faudra donc, dans ce cas, représenter la réaction par l'équation la plus simple :

$$R\text{-COO}^2\text{CH}^5 + \text{H}^4 = R\text{-CH}^2\text{OH} + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}.$$

Ce n'est pas, d'ailleurs, le seul résultat intéressant fourni par l'expérience que nous venons de citer. Outre l'alcool caprylique, il a été obtenu une portion importante d'un produit supérieur, le glycol bisecondaire symétrique $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{-CH(OH)-CH(OH)-C}^7\text{H}^{15}$. Or ce glycol ne peut, à aucun titre, être considéré comme un produit intermédiaire de la formation de l'alcool octylique, car, chauffé avec du sodium et de l'alcool absolu, il ne fournit pas trace de cet alcool. Sa formation est donc due à une réaction différente de celle qui donne naissance à l'alcool octylique. Si l'on se souvient que la réaction faite en milieu alcoolique ne fournit pas trace de ce glycol, il faut en conclure que sa production est la conséquence d'une réaction spéciale entre le sodium et la solution hydro-éthérée de caprylate de méthyle. Ce raisonnement devait nous conduire à étudier l'action du sodium sur les éthers-sels dilués dans l'oxyde d'éthyle.

D'autre part, l'action du sodium sur les éthers-sels des acides gras sans l'intermédiaire d'aucun dissolvant est classique dans le cas des éthers acétiques. Ces derniers paraissent réagir à froid sur le sodium d'une manière insignifiante, mais, à 100°, il se produit de l'acétylacétate d'éthyle sodé suivant l'équation



Étant donné les merveilleuses propriétés de l'éther acétylacéti-

que, il était bien tentant de généraliser son mode de préparation et les tentatives n'y ont pas manqué. On a même décrit des préparations par condensation directe de butyrylbutyrates et de valérylvalérates ; il serait cruel de donner de ces travaux une bibliographie complète.

L'insuccès des expérimentateurs qui nous ont précédé tient à ce qu'ils ont cherché dans le produit de la réaction, non ce qui s'y trouvait, mais ce qu'ils s'attendaient à y trouver. En réalité, l'action du sodium sur les éthers des homologues de l'acide acétique est aussi différente que possible de l'action sur l'acétate d'éthyle ; déjà, à froid, le sodium se dissout avec un grand dégagement de chaleur, mais sans le moindre dégagement d'hydrogène ; pour diminuer l'énergie de la réaction, nous étions, là encore, amenés à envisager l'emploi d'un dissolvant : l'éther anhydre, par exemple, et, si possible, le benzène qui est moins coûteux parce qu'il est moins volatil et qu'il peut être régénéré presque sans pertes.

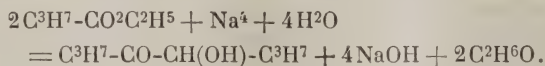
Or, si, à du butyrate ou à du caproate d'éthyle dissous dans le benzène ou l'éther anhydre, on ajoute $1/2$ atome de sodium, c'est-à-dire la quantité exigée par la condensation acétylacétique, on constate que le sodium est attaqué ; la réaction, d'abord très lente, devient rapidement tumultueuse ; on ne peut même la modérer qu'en opérant sur une petite quantité de substance. Si, lorsque cette première réaction est achevée, on ajoute une nouvelle quantité de sodium, l'attaque de ce dernier recommence, et ainsi de suite jusqu'à ce que, pour une molécule d'éther, on ait employé 2 atomes de sodium, c'est-à-dire quatre fois ce qui est nécessaire pour produire la condensation acétylacétique.

En tenant compte de ces observations, voici le mode opératoire définitif auquel nous nous sommes arrêtés pour tirer parti de cette réaction :

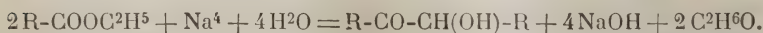
On file 2 atomes de sodium dans environ dix fois leur poids d'éther anhydre ou de benzène distillé sur le sodium, on refroidit aux environs de 0° et l'on ajoute d'un seul coup à peu près $1/10$ de molécule de l'éther-sel à traiter. La réaction se déclare bientôt, mais, dans ces conditions, elle s'effectue lentement et progressivement. De temps à autre, de façon à briser les pellicules formées sur le sodium, on agite le ballon ou la bouteille dans lequel s'effectue le traitement, puis, au bout d'une demi-heure ou de trois quarts d'heure, on ajoute un nouveau dixième de molécule d'éther-sel, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on en ait introduit une molécule entière. On retire alors le récipient de la glace et on l'abandonne à la température ambiante jusqu'à ce que tout le sodium

soit transformé en une poudre d'un blanc jaunâtre, transformation qui exige parfois plusieurs jours. On verse enfin sur de la glace la bouillie cristalline ainsi formée et l'on obtient une solution aqueuse alcaline et une couche huileuse colorée en jaune verdâtre. Cette couche huileuse est décantée ; après lavage à l'eau, on chasse le dissolvant et on rectifie le résidu dans le vide. On obtient ainsi une importante quantité d'un liquide bouillant à point fixe et possédant la composition centésimale de l'aldéhyde correspondant à l'éther employé. Le point d'ébullition et les propriétés chimiques de la nouvelle substance montrent que cette formule doit être doublée. Dans le cas du butyrate, il a été facile d'identifier le produit obtenu avec la butyroïne $C^3H^7-CO-CH(OH)-C^3H^7$, déjà décrite par Klinger, Schmitz, Basse, etc.

La proportion de sodium est, d'ailleurs, parfaitement en rapport avec la composition de la butyroïne ; la formation peut être représentée par l'équation



Les éthers des autres acides gras saturés se comportent vis-à-vis du sodium exactement de la même manière que le butyrate d'éthyle ; toujours la réaction peut être représentée par l'équation générale



Les rendements atteignent et dépassent 80 0/0 de la théorie.

L'acide le plus compliqué étudié par nous à ce point de vue est l'acide décanoïque normal ; le plus simple est l'acide acétique. Tous se comportent de la même manière. L'acétate d'éthyle ne réagit d'une façon spéciale que lorsqu'on le chauffe avec le sodium sans dissolvant ; dissous dans l'éther ou le benzène anhydre, il fournit à froid un dérivé sodé qui, au contact de l'eau, donne de la soude et l'oxycétone $CH^3-CO-CH(OH)-CH^3$.

Dans tous les cas envisagés, les seuls produits secondaires qui prennent naissance sont un peu de α -dicétone $R-CO-CO-R$, due à l'oxydation par l'air. On peut, d'ailleurs, extraire très facilement cette dicétone par distillation fractionnée : elle passe alors au début à environ 30° C. plus bas que le produit principal.

On recueille bien en outre, il est vrai, une certaine quantité de résidus ou portions supérieures qui paraissent provenir de la condensation par déshydratation de 2 molécules d'oxycétone. Mais comme certains faits ultérieurs nous le démontreront, ces portions

supérieures ne préexistent pas dans le produit de la réaction et se forment exclusivement sous l'action de la chaleur pendant la distillation.

Nomenclature adoptée. — Dans la suite, nous donnerons le nom générique d'**acyloïnes** aux oxycétones du type $R-CO-CH(OH)-R$.

Pour dénommer chaque terme en particulier, nous conformant en cela à une nomenclature déjà admise et très commode (benzoïne, butyroïne), nous ferons suivre du suffixe *oine* le nom du radical de l'acide mis en jeu (1).

N° 90. — Mécanisme de la formation des acyloïnes grasses par action du sodium sur les éthers sels (II); par MM. L. BOUVEAULT et René LOCQUIN.

Dans le mémoire précédent, nous avons exposé comment nous avons été amenés à étudier de près les effets de l'action du sodium sur les éthers des acides gras monobasiques et quels étaient les résultats expérimentaux de cette étude.

Dans le présent mémoire nous établirons quel est le processus de la réaction, et cela en employant comme matière première l'acétate d'éthyle lui-même. Le choix de cet éther n'est pas dicté par des considérations d'ordre pratique. En effet, la préparation de l'acétoïne ou méthylacétol $CH^3-CHOH-CO-CH^3$ par notre procédé ne pouvait être avantageuse en raison de sa solubilité dans les liqueurs aqueuses et surtout en raison de sa grande altérabilité. Mais comme, jusqu'à ce jour, toutes les personnes qui avaient traité l'éther acétique par le sodium n'ont pas constaté d'autre réaction que la condensation classique fournissant l'éther acétylacétique, il était particulièrement intéressant de faire voir que la réaction peut être dirigée dans un sens tout à fait différent. D'autre part, le méthylacétol constituant le premier terme de la série des acyloïnes, il nous a semblé qu'une théorie de la réaction établie dans un cas aussi délicat devait l'être *a fortiori* pour les autres.

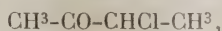
Si l'on ajoute du sodium en fils dans une dissolution d'acétate d'éthyle absolu dans l'éther ou le benzène également absolus, on ne voit d'abord aucun phénomène se produire si ce n'est le blan-

(1) Toutefois, nous ferons une exception en ce qui concerne le dérivé fourni par l'éther caproïque. Pour être d'accord avec ce qui précède, ce dérivé devrait être désigné par le mot *capro-oïne*. Mais par raison d'euphonie et pour ne pas employer le mot de caproïne qui a déjà été donné par M. Berthelot au glycéride de l'acide caproïque, nous l'appellerons *capronoïne*, par dérivation de la racine allemande *capron-säure*.

chissement du sodium qui prend un éclat métallique plus vif. Bientôt cependant le sodium se ternit et devient cassant. Pour plus de prudence, on peut placer la bouteille contenant le mélange dans un vase rempli d'eau froide mais on peut sans inconvénient boucher la bouteille car l'échauffement est très faible et le dégagement gazeux absolument nul. En agitant de temps à autres, les fils de sodium se trouvent peu à peu brisés, et, au bout de 48 heures, ils sont entièrement remplacés par une poudre jaunâtre très dense et presque insoluble dans l'éther. Reprise par l'eau, cette poudre se dissout. En agitant alors la solution alcaline plusieurs fois avec de l'oxyde d'éthyle ordinaire, on extrait, en partant de 40 gr. d'acétate de méthyle, environ 5 gr. d'un liquide présentant tous les caractères du méthylacétol.

En effet, si on traite ce liquide fraîchement distillé par la semicarbazide, on obtient une *semicarbazone* qui, après cristallisation dans l'eau légèrement alcoolisée, fond nettement à 200°-201° (206° corr.) quand on la projette sur le bain de mercure chaud et qui se décompose dès 187° lorsqu'on la chauffe lentement.

M. Kling (1) ayant indiqué le chiffre de 184°-185° comme étant le point de fusion de la semicarbazone du méthylacétol résultant de la déchloruration de la méthyl- α -chloréthylcétone



nous avons demandé à cet auteur de bien vouloir nous remettre un échantillon de sa semicarbazone pour le comparer au nôtre. Nous avons alors constaté, d'accord avec M. Kling, que non seulement le point de fusion était bien le même dans les deux cas, mais encore qu'il ne subissait aucune modification lorsqu'on faisait cristalliser ensemble les deux substances. La différence constatée était uniquement due à ce que M. Kling prend les points de fusion sur le bloc Maquenne en opérant d'une manière qu'il a exposée depuis,

Dans la préparation que nous avons décrite ci-dessus, nous n'avons pas constaté la formation d'acétylacétate de méthyle pas plus d'ailleurs que la formation d'autres composés. Mais, le rendement que nous avons obtenu en acétoïne ne nous paraissant pas suffisant pour en déduire une conclusion sur la marche générale de la réaction, nous essayâmes de l'augmenter en diminuant la solubilité du méthylacétol dans les solutions aqueuses par saturation d'acide carbonique, ou bien en décomposant le dérivé sodé par

(1) KLING, *Thèse de doctorat*, Paris, 1905, p. 83, et *Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 214, mars 1906.

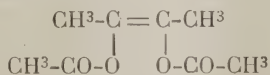
l'acide acétique ou par l'acide chlorhydrique alcoolique. Toutes les tentatives que nous fîmes dans cet ordre d'idées sont restées vaines à cause de l'extrême altérabilité de l'acétoïne. On comprend d'ailleurs qu'il soit très difficile de l'enlever à une solution alcaline, car elle se combine aux alcalis fixes pour donner des composés qui ne sont complètement hydrolysés qu'en solution très étendue où elle est alors très soluble.

Ne pouvant obtenir mieux, nous avons dû nous contenter de savoir qu'il se fait de l'acétoïne par l'action de l'eau sur le dérivé sodé qui prend naissance à froid au contact du sodium et de l'acétate d'éthyle et nous avons cherché à établir la constitution de ce dérivé sodé lui-même. Pour cela, nous avons traité ce dernier à froid et tel qu'il se présente au sein de l'éther par le chlorure d'acétyle ajouté goutte à goutte. Dans ces conditions, une réaction très régulière se déclare et du chlorure de sodium commence à se déposer aussitôt. Tout le chlorure d'acétyle ayant été ajouté, la masse fut chauffée quelque temps au réfrigérant à reflux, puis le chlorure de sodium fut essoré, le dissolvant chassé et le résidu rectifié directement à la colonne dans le vide. On obtient ainsi deux fractions relativement abondantes, l'une passant de 75° à 85° sous 29 mm. ($D_4^{20} = 1,059$), l'autre de 110° à 115° sous 29 mm. ($D_4^{20} = 0,950$).

La première portion est constituée par l'acétate de méthylacétol $\text{CH}^3\text{-CH}(\text{O-CO-CH}^3)\text{-CO-CH}^3$ déjà décrit par MM. Vladesco (1) et Van Reymenant (2).

En effet, par la détermination cryoscopique du poids moléculaire dans le benzène, nous avons trouvé le nombre 129 au lieu de 130 qui correspond à $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$, et, d'autre part, en traitant cette portion par la semicarbazide on forme aisément une semicarbazone qui se dépose, d'un mélange de benzène et d'alcool, en fines paillettes brillantes fondant nettement à 163° sur le bain de mercure et dont la composition centésimale est celle de la *semicarbazone de l'acétate d'acétoïne*. Trouvé : $\text{C} = 45,04$; $\text{H} = 7,14$. Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{O}^3\text{N}^3$: $\text{C} = 44,92$; $\text{H} = 6,95$.

Quant à la deuxième portion bouillant à 110°-115° sous 29 mm. et qui est de beaucoup la plus importante, son analyse et la détermination de son poids moléculaire s'accordent à en faire le diacétate de butène-2.3-diol



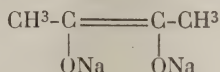
(1) VLADESCO, *Bul. Soc. Chim.*, (3), 1891, t. 6, p. 407.

(2) VAN REYMENT, *Bul. Acad. Roy. Belg.*, 1900, p. 724.

qu'on peut aussi appeler *le diacétate d'acétoïne*. Trouvé : C = 55,52 ; H = 7,02. Calculé pour $C^8H^{12}O^4$: C = 55,81 ; H = 6,98. Poids moléculaire trouvé : 173 et 189 au lieu de 172.

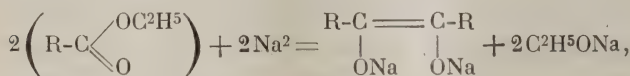
C'est à l'hydrolyse partielle de ce dérivé qu'est due la présence de l'acétate d'acétoïne qui forme la portion inférieure.

Quant à la formation de ce diacétate lui-même par action du chlorure d'acétyle sur le dérivé sodé, elle ne peut évidemment s'expliquer que si ce dernier possède la constitution

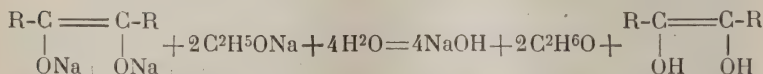


Ce résultat acquis, il est alors facile de rendre compte, au moyen des deux équations ci-dessous, de la formation des acyloïnes en partant des éthers et du sodium.

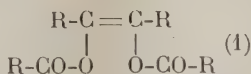
Dans une première phase, on a :



puis, dans une deuxième phase, au moment du traitement par l'eau :



qui, se transposant aussitôt, donne finalement R-CO-CHOH-R . Autrement dit, le mécanisme de la réaction est analogue à celui de la réaction du sodium sur les chlorures d'acides, mais tandis que dans ce dernier cas il se forme un diéther du type



on obtient dans notre expérience un dérivé sodé qu'on peut à volonté transformer en acyloïne ou en l'un quelconque de ses éthers.

(1) FREUND, A. *Ch.*, 1861, t. 418, p. 35. — MUNCHMEYER, D. *Ch. G.*, 1886, t. 19, p. 1845. — BRUHL, D. *Ch. G.*, 1879, t. 12, p. 315. — KLINGER et SCHMITZ, D. *Ch. G.*, 1891, t. 24, p. 1271. — ANDERLINI, G., 1895, t. 25, II, p. 46.

N° 91. — Sur quelques acyloïnes de la série grasse (III), par
MM. L. BOUVEAULT et René LOCQUIN.

On connaît actuellement, mais d'une façon assez peu précise, un certain nombre d'acyloïnes ou alcools α cétoniques du type $R\text{-CO-CHOH-R}$ où, de part et d'autre, R est le même radical alcoolique gras quelconque.

Le premier terme, l'*acétoïne* ou méthylacétol, dont nous avons déjà parlé a été obtenu par Von Pechmann (1) et Dahl dans la réduction partielle du diacétyl au moyen du zinc et de l'acide sulfurique étendu, puis par Vladesco (2), dans la déchloruration à l'aide de la soude alcoolique de la méthyl- α chloréthylcétone $\text{CH}^3\text{-CO-CHCl-CH}^3$, et enfin par M. Kling (3), par saponification du formiate correspondant en liqueur méthyllique.

La *propioïne*, la *butyroïne*, l'*isobutyroïne*, l'*isovaléroïne*, préparées par différents auteurs (4), ont toutes été obtenues en suivant la même voie qui consiste à saponifier par la potasse les éthers

de diacétylène glycol du type
$$\begin{array}{c} R-C=C-R \\ | \quad | \\ R-CO-O \quad O-CO-R \end{array}$$
 éthers qui prennent naissance dans l'action du sodium sur les chlorures d'acides gras.

Par application du mode opératoire décrit dans notre avant-dernier mémoire, nous avons préparé en notable quantité un certain nombre d'acyloïnes de condensations moléculaires diverses et l'exposé des propriétés et des particularités de ces composés fera l'objet des mémoires qui suivent.

A. — Acyloïnes à chaîne normale

I. Dérivé de l'éther propionique ou *propioïne*



— Cette cétone-alcool s'obtient en partant du propionate de méthyle ou d'éthyle avec un rendement intégral; il ne se forme ni α -dicétone, ni résidus. Ce corps, déjà décrit par Anderlini (loc.

(1) VON PECHMANN et DAHL, *D. Ch. G.*, 1890, t. 23, p. 2421.

(2) VLADESCO, *Bul. soc. chim.*, (3), 1891, t. 6, p. 810.

(3) KLING, *Thèse de doctorat*, Paris 1905, p. 81, et *Bull. Soc. chim.*, 1906, t. 31, p. 214.

(4) ANDERLINI, *Gaz. chim. ital.*, t. 25, (2), p. 52 et 128. — KLINGER et SCHMITZ, *D. Ch. G.*, 1891, t. 24, p. 1273. — BASSE et KLINGER, *ibid.*, 1898, t. 31, p. 1218, etc.

cit.), bout vers 72-73° sous 20 mm. $D_0^4 = 0.968$. Il se polymérise un peu lorsqu'on le distille à la pression ordinaire.

Trouvé: C, 61.98; H, 10.46 — Calculé pour $C^6H^{12}O^2$: C, 62.07; H, 10.34.

En chauffant pendant un quart d'heure au bain-marie la propioïne avec une solution hydro-alcoolique de semicarbazide, on forme très facilement la *semicarbazone* correspondante. Pour extraire celle-ci, on chasse l'eau et l'alcool par distillation dans le vide, on reprend le résidu par l'alcool méthylique, on filtre et on laisse évaporer dans un cristalliseur. La semicarbazone se dépose alors en petits cristaux fondant à 137° sur le bain de mercure avec ramollissement dès 130°. Elle est relativement très soluble dans l'eau.

Trouvé: N, 24.56 — Calculé pour $C^7H^{13}N^3O^2$: N, 24.28.

L'*acétate de la propioïne* $C^3H^5-CH(CO^2CH^3)-CO-CH^3$ se forme lorsqu'on traite par le chlorure d'acétyle le dérivé sodé brut résultant de l'action du sodium sur l'éther propionique. Il bout de 85 à 96° sous 17 mm. $D_0^4 = 1.001$.

Trouvé: C, 61.05; H, 9.12 — Calculé pour $C^8H^{18}O^3$: C, 60.76; H, 8.86.

Traité par la semicarbazide, l'acétate de propioïne fournit une semicarbazone que nous n'avons pu obtenir cristallisée.

II. *Butyroïne*: $C^3H^7-CHOH-CO-C^3H^7$. — Ce corps a déjà été décrit par Klinger, Schmidt et Basse (*loc. cit.*). On l'obtient, par notre procédé, avec un rendement de 80 0/0 de la théorie. L'attaque du sodium est complète au bout de 24 heures. La butyroïne brute est légèrement colorée en jaune par environ 5 à 6 0/0 de son poids de dibutyryle qu'il est facile d'extraire complètement (1) en agitant le produit avec du bisulfite de soude. La butyroïne pure bout vers 85° sous 10 mm. $D_0^4 = 0.936$.

Trouvé: C, 66.58; H, 11.32 — Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: C, 66.67; H, 11.11. Maintenue pendant quelque temps au-dessus de 150°, elle perd de l'eau en même temps qu'il se forme une petite quantité de dibutyryle et de produits de polymérisation.

Nous avons caractérisé cette acyloïne par son oxime et sa semicarbazone. L'*oxime* $C^3H^7-C(NO^H)-CHOH-C^3H^7$ se forme très facilement sous l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine qu'on décompose par le carbonate de potasse. Elle constitue un liquide incolore visqueux bouillant sans décomposition à 143° sous 10 mm. et ne

(1) René LOCQUIN, *Bul. soc. chim.*, (3), 1904, t. 31, p. 1173.

se solidifiant pas même à -10° . Trouvé : N, 8.63 — Calculé pour $C^8H^{17}O^2N$: N, 8.80

Traitée par l'anhydride acétique au bain-marie, cette oxime est partiellement transformée en aldéhyde butylique et cyanure de propyle reconnaissable à son odeur, mais les rendements sont très mauvais, on obtient surtout des goudrons.

Münchmeyer (1) a déjà obtenu, mais involontairement, l'oxime de la butyroïne qu'il prit pour la monoxime du dibutyryle en traitant par le chlorhydrate d'hydroxylamine et la potasse le dérivé résultant de l'action du sodium sur le chlorure de butyryle, dérivé qui était, comme on l'a su plus tard, non pas le dibutyryle mais le dibutyrate de dipropylacétylèneglycol.

Cet auteur n'ayant pu distiller le corps qu'il avait préparé, a cru ne devoir mentionner au point de vue analytique que le résultat de deux dosages d'azote, assez concordants entre eux d'ailleurs. Malheureusement le dosage de cet élément, dont les proportions ne sont pas sensiblement modifiées par l'introduction de deux atomes d'hydrogène dans la molécule, était un choix malheureux en ce sens qu'il ne signalait pas l'erreur comme l'aurait fait un dosage de carbone et d'hydrogène.

La *semicarbazone* de la butyroïne s'obtient comme celle de la propioïne. Elle est assez soluble dans l'eau ; très soluble dans les réactifs organiques et se dépose de l'alcool étendu en petits cristaux fondant à $144-145^{\circ}$ (147 corr.) sur le bain de mercure. Trouvé : C, 53.77 ; H, 9.87 ; N, 21.01 — Calculé pour $C^9H^{19}N^3O^2$: C, 53.73 ; H, 9.45 ; N, 20.89.

1° *Action des alcalis aqueux sur la butyroïne.* — Divers auteurs (2) ont prétendu qu'en chauffant dans un courant d'air pendant plusieurs heures au réfrigérant à reflux de la butyroïne avec de la potasse aqueuse concentrée, il se formait de l'acide dipropylglycolique $(C^3H^7)^2=C(OH)-CO^2H$ fondant vers $79-80^{\circ}$. Nous avons répété cette expérience sans pouvoir arriver à un résultat bien net et nous n'avons pas été plus heureux en chauffant à 170° pendant six heures à l'autoclave un certain poids de butyroïne avec trois fois la quantité voulue de potasse à 25 0/0. Il se forme bien un peu de savons solubles dans l'éther et insolubles dans la potasse, mais on en retire presque exclusivement et assez péniblement d'ailleurs un corps *neutre* bouillant vers $125-130^{\circ}$ sous 10 mm. qui n'est autre que le mélange des 2 isomères stéréochimiques des

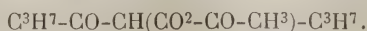
(1) MÜNCHMEYER, *D. Ch. G.*, 1886, t. 19, p. 1846.

(2) KLINGER, SCHMITZ et BASSE, *loc. cit.*

glycols bisecondaires $C^3H^7-CHOH-CHOH-C^3H^7$, dont nous donnerons ultérieurement un procédé pratique d'obtention. La formation d'acide dipropylglycolique en partant de la butyroïne constatée par MM. Klinger, Schmitz et Basse, tient probablement à ce que la matière première employée par ces auteurs n'était pas suffisamment purifiée et qu'elle renfermait une certaine quantité de dibutyryle $C^3H^7-CO-CO-C^3H^7$. La transformation de ce dernier en acide dipropylglycolique sous l'action des alcalis concentrés s'expliquerait alors plus aisément et serait analogue à la transformation bien connue du benzile en acide diphénylglycolique dans les mêmes conditions (Symons, Zincke. Fischer, etc.).

2° *Action de l'anhydride acétique sur la butyroïne.* — Il suffit de chauffer les deux corps ensemble pendant trois ou quatre heures, pour réaliser une éthérification intégrale et obtenir ainsi l'*acétate de butyroïne* qui bout sans décomposition à $117-118^\circ$ sous 21 mm. $D_0^4 = 0.9807$. Trouvé : C, 64.19; H, 9.95 — Calculé pour $C^{10}H^{18}O^3$: C, 64.51; H, 9.67.

3° *Action de l'acide pyruvique.* — En chauffant pendant 4 ou 5 heures un mélange à poids égaux d'acide pyruvique et de butyroïne et en rectifiant ensuite le tout sous pression réduite, on recueille d'abord, mélangée à l'excès d'acide pyruvique qu'on sépare par un lavage à la soude, une petite quantité d'un liquide dont le point d'ébullition et l'odeur camphrée rappellent de très près les propriétés de l'*octanone 4*, acétone que nous décrirons plus loin et qui se serait ici formée par déshydratation. La distillation fournit ensuite un liquide à odeur pyruvique passant vers $134-138^\circ$, sous 12 mm. et constitué par le *pyruvate de butyroïne*



Ce pyruvate traité par la semicarbazide fournit une substance très peu soluble dans le pétrole, peu dans l'éther, plus dans l'eau et surtout dans l'alcool et l'acétate d'éthyle d'où elle se dépose en petites aiguilles fondant à 145° ($147-148^\circ$ corr.) sur le bain de mercure. L'analyse de ce dérivé montre qu'il possède la constitution d'une monosemicarbazone, moins une molécule d'eau et que, par conséquent, l'un seulement des deux carbonyles (très probablement celui du radical pyruvyle) a réagi sur la semicarbazide. Trouvé : N, 16.27 — Calculé pour $C^{12}H^{19}O^3N^3-H^2O$: N, 16.60. — La petite quantité de matière dont nous disposons ne nous permet pas de préciser davantage.

4° *Action de l'acide sulfurique.* — Lorsqu'on fait bouillir pen-

dant une heure ou deux la butyroïne avec son poids d'acide sulfurique à 20 0/0, elle reste à peu près inaltérée. En revanche, si on l'additionne du 1/5 de son poids d'acide sulfurique concentré, il se produit un vif échauffement et si alors, après avoir repris par l'eau et extrait à l'éther, on distille dans le vide l'huile ainsi extraite, on constate qu'une grande partie de la butyroïne mise en jeu est polymérisée en un liquide bouillant à 155-157° sous 12 mm. de poids spécifique égal à 0.939 et que l'analyse montre comme résultant de l'union de deux molécules de butyroïne avec départ d'eau. Sans préjuger de sa constitution réelle qui semble être en $C^{16}H^{28}O^2$, nous dénommerons provisoirement ce dérivé *dibutyroïne*.

N° 92. — Sur quelques acyloïnes de la série grasse (*Suite*)
(IV) ; par MM. L. BOUVEAULT et René LOCQUIN.

III. *Capronoïne* (1) $C^8H^{14}-CO-CHOH-C^8H^{14}$. — Ce corps n'a pas encore été décrit. Il se forme comme la butyroïne mais l'attaque du sodium est moins complète que dans ce dernier cas et le rendement ne dépasse guère 50 0/0 en produit pur. Cette diminution du rendement tient surtout, comme nous l'avons déjà dit et comme d'autres faits nous le démontreront, à ce que, en raison de la température relativement élevée à laquelle la capronoïne distille, même dans le vide, une notable quantité de substance se polymérise sous l'action de la chaleur. En partant de 65 gr. d'éther caproïque et de 22 gr. de sodium, on obtient 25 gr. de capronoïne sensiblement pure, 11 gr. de résidus bouillant vers 216° sous 10 mm. ; 3 gr. 5 de caproate inaltéré et 4 ou 5 gr. d'acide caproïque. Si l'on effectue la rectification à la colonne, on isole, dans les premières portions, une petite quantité de *dicaproyle*, α -dicétone sur laquelle nous reviendrons dans la suite. Lorsque la capronoïne est bien débarrassée de ces portions inférieures, elle est à peine colorée en jaune et bout à 130-132° sous 8 mm. $D_0^4 = 0.910$; Trouvé : C, 72.42 ; H, 12.18 — calculé pour $C^{12}H^{24}O^2$: C, 72 ; H, 12.

Traitée, de la même manière que la propionoïne, par la semicarbazide, la capronoïne fournit une *semicarbazone* qui se concrète à la longue, par évaporation de l'éther, en cristaux microscopiques fondant à 92° et très solubles dans tous les dissolvants organiques. Trouvé : C, 60.71 ; H, 10.75 — calculé pour $C^{13}H^{27}N^3O^2$: C, 60.70 ; H, 10.51.

(1) Au sujet de cette dénomination, voir la remarque que nous avons insérée en note dans notre premier mémoire.

Sous l'action d'une trace d'acide sulfurique concentré, la caproïne fournit un peu d'acide caproïque et de dicaproyle, mais surtout un liquide visqueux bouillant de 225 à 230° sous 10 mm. qui paraît répondre à la formule $C^{24}H^{44}O^2$, et que, sous les mêmes réserves qu'en ce qui concerne son homologue dérivant de la butyroïne, nous appellerons provisoirement *dicapronoïne*.

B. Dérivés à chaîne ramifiée

Dans le but de nous rendre compte de ce que fourniraient sous l'action du sodium à froid les éthers des acides gras possédant des chaînes plus ou moins arborescentes, nous avons expérimenté comment se comportaient l'isobutyrate et le pivalate ou triméthylacétate d'éthyle.

Nous avons pu constater que, dans ces deux cas, la réaction se comportait absolument comme précédemment et que les rendements en acyloïne sont même meilleurs.

IV. *Isobutyroïne* $(CH^3)^2=CH-CO-CHOH-CH=(CH^3)$. — Cette oxy-cétone a déjà été décrite par Basse et Klinger (loc. cit.). Elle se prépare aisément avec un rendement de 75 0/0 de la théorie par notre méthode. Il ne se forme que très peu de l' α -dicétone correspondante ou di-isobutyryle que nous décrirons dans un prochain mémoire. Quant aux portions supérieures, elles sont en quantité négligeable.

L'isobutyroïne qui présente un poids spécifique de 0,931 bout à 83° sous 26 mm. et peut, sans grand inconvénient, être distillée sous une pression plus forte car elle est beaucoup plus stable que son isomère à chaîne normale. Trouvé : C, 66.34 ; H, 11.28 — calculé pour $C^8H^{16}O$: C, 66.67 ; H, 11.11.

Cette plus grande stabilité n'est d'ailleurs pas la seule différence qu'elle présente avec les homologues précédemment décrits. En effet, alors que ces derniers fournissent des semicarbazones sans difficulté, l'isobutyroïne ne réagit que péniblement avec la semicarbazide et elle ne donne qu'un produit gluant et visqueux refusant de cristalliser.

Cependant, traitée par le réactif de Crismer (chlorhydrate d'hydroxylamine et oxyde de zinc) l'isobutyroïne fournit avec un rendement intégral l'*oxime* correspondante qui distille sans résidu à 137° sous 14 mm. et qui fond à 110-111° après cristallisation dans le pétrole 60-80° additionné de quelques gouttes d'alcool absolu. Trouvé : N, 8.93 — calculé pour $C^8H^{17}O^2N$: N, 8.80.

V. *Pivaloïne* $(CH^3)^3C-CO-CHOH-C\equiv(CH^3)^3$. — Ce composé,

inconnu jusqu'à présent, s'obtient comme les précédents en partant du pivalate de méthyle provenant de l'éthérification de l'acide pivalique, résultant lui-même de l'action de l'anhydride carbonique sur le dérivé magnésien du chlorure de butyle tertiaire (1). L'attaque du sodium par l'éther pivalique au sein du benzène est très lente, aussi n'est-il pas nécessaire de refroidir dans la glace ; la réaction s'effectue peu à peu à la température ordinaire et n'est terminée qu'au bout de huit à dix jours. Le rendement net dépasse 80 0/0 de la théorie et il ne se forme ni résidus ni α -dicétone.

La pivaloïne est la plus stable de toutes les acyloïnes que nous ayons eues entre les mains. Elle est entraînée très facilement non seulement avec la vapeur d'eau, mais même avec les vapeurs de benzène bien que son point d'ébullition soit d'environ 80° sous 10 mm. Elle se solidifie aisément ; peu soluble dans le pétrole léger, elle se dépose par évaporation de l'éther ordinaire en petites aiguilles rassemblées en houppes et fondant à 81° en se sublimant. Trouvé : C, 69.89 ; H, 11.66 — calculé pour $C^{10}H^{20}O^2$: C, 69.76 ; H, 11.63.

Traitée par la semicarbazide en liqueur acétique ou alcoolique, à froid ou à chaud, la pivaloïne refuse énergiquement de donner une semicarbazone. Ce fait rapproché de celui que nous avons déjà signalé à propos de la semicarbazone de l'isobutyroïne montre avec la plus grande netteté que la puissance réactionnelle du carbonyle de ces composés décroît au fur et à mesure qu'on multiplie les groupements CH^3 dans son voisinage. Pour une ramification suffisante, les propriétés du carbonyle peuvent même être complètement voilées à certains réactifs et nous nous proposons de montrer plus tard combien sont nombreux les cas « d'empêchement stérique », lorsqu'on s'adresse à des corps possédant un squelette moléculaire très arborescent.

N° 93. — Hydrogénation des acyloïnes grasses. — Préparation des glycols bisecondaires symétriques, des alcools du type $R-CHOH-CH^2-R$ et des cétones correspondantes (V) ; par MM. L. BOUVEAULT et René LOCQUIN.

Il était intéressant d'hydrogéner les acyloïnes $R-CHOH-CO-R$ que nous avons décrites dans les mémoires précédents (2), non seulement parce que cette réaction permet d'établir la constitution

(1) L. BOUVEAULT, *Comptes rendus*, t. 133, p. 1108.

(2) Voir même *Bulletin*, pages précédentes.

de ces composés et d'expliquer en outre certains autres phénomènes, mais encore parce que les produits qui résultent de cette hydrogénation méritent d'être étudiés et décrits.

Après avoir essayé, sans grand succès, de pratiquer cette hydrogénation en ajoutant de petits morceaux de sodium dans un ballon contenant une solution éthérée de l'acyloïne surnageant une couche d'eau, nous avons eu finalement recours à l'énergique procédé que l'un de nous, en collaboration avec M. Blanc (1), a employé pour transformer les éthers sels en alcools primaires. Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés :

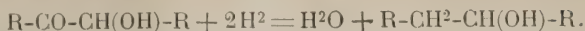
On dissout l'acyloïne dans huit ou dix fois son poids d'alcool absolu, et, à l'aide d'un tube à brome, on fait tomber cette solution sur de gros morceaux de sodium placés dans un ballon muni d'un puissant réfrigérant à reflux. Il convient d'employer un large excès de sodium : on en prendra par exemple 8 atomes (au lieu de 2) par molécule d'acyloïne mise en jeu. La vitesse d'écoulement de la solution alcoolique est réglée de façon à provoquer et à entretenir une vive ébullition. L'acyloïne qui tombe est instantanément décolorée ; lorsqu'elle est entièrement ajoutée, on achève, s'il y a lieu, la destruction du sodium en chauffant la masse au bain-marie, pendant quelques temps. Le sodium ayant complètement disparu, on ajoute de l'eau avec précaution et on chasse l'alcool au bain de sel en ayant soin d'employer une petite colonne à rectifier pour éviter les entraînements. Le résidu aqueux est alors épuisé à l'éther ordinaire ; les solutions éthérées sont lavées plusieurs fois avec de petites quantités d'eau pure jusqu'à ce que cette eau de lavage *ne se colore plus*, car, sans cette précaution, on ne peut éliminer une trace de savons insolubles dans la soude, mais solubles dans l'éther et qui gênent considérablement la rectification ultérieure. Cette dernière peut se faire, soit dans le vide, soit à la pression ordinaire ; elle fournit généralement deux portions très nettement distinctes : l'une distillant à environ 15°C. au-dessous de l'acyloïne traitée, l'autre passant à une quarantaine de degrés au-dessus de la première.

D'ordinaire, la portion la plus abondante est la seconde : elle renferme le mélange des 2 *glycols* stéréoisomères bisecondaires symétriques du type R-CHOH-CHOH-R. Quant à la première portion, elle est constituée par un produit d'hydrogénation plus avancé à savoir le *mono-alcool* secondaire correspondant du type



(1) BOUVEAULT et BLANC, *Bull. soc. chim.*, (3) 1904, t. 31, p. 669.

formé suivant l'équation :



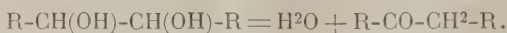
A part la trace de savons dont nous avons parlé, ces deux séries de corps sont les seules qui prennent naissance et leur ensemble représente à peu près quantitativement la totalité de l'acyloïne mise en jeu. On ne retrouve pas de produit inaltéré et le résidu est insignifiant.

Comme on n'obtient pas trace d'alcool primaire $\text{R-CH}^2\text{OH}$ dans l'hydrogénation des acyloïnes R-CO-CH(OH)-R par le sodium et l'alcool, il est certain que ces acyloïnes, de même que les glycols leurs produits de réduction, ne constituent pas un stade intermédiaire dans la réaction de MM. Bouveault et Blanc.

D'autre part, le rendement quantitatif en produits de réduction que fournit l'hydrogénation des acyloïnes par ce procédé, nous prouve indirectement que si, lors de leur préparation, les acyloïnes pures ne s'obtiennent pas toujours avec d'excellents rendements et que si l'on constate la présence d'un résidu plus ou moins abondant à la distillation, cela tient exclusivement à ce qu'on produit une polymérisation partielle pendant la rectification seule. En effet, lorsqu'au lieu de partir d'une acyloïne pure préalablement rectifiée, on traite directement par le sodium et l'alcool l'acyloïne *brute*, telle qu'on l'obtient après avoir simplement chassé le dissolvant et les traces d'eau qu'elle contient, on constate que le rendement en produits de réduction, rapporté à la quantité d'acyloïne brute mise en jeu, est identique à celui qu'on obtient en partant de la même quantité d'acyloïne *pure*. Si les portions supérieures que l'on trouve à la distillation préexistaient dans l'acyloïne brute, il faudrait, pour obtenir le résultat ci-dessus, que sous l'action hydrogénante du sodium et de l'alcool ces portions supérieures donnassent les mêmes produits que l'acyloïne elle-même. Or, nous avons constaté expérimentalement qu'il n'en est pas ainsi, car, soumises au traitement en question, les portions supérieures se retrouvent absolument inaltérées.

Si l'on se place au point de vue pratique, on voit que les réactions dont nous venons de parler permettent de passer presque intégralement des acyloïnes R-CO-CH(OH)-R aux acétones du type $\text{R-CO-CH}^2\text{-R}$. En effet, l'hydrogénation des acyloïnes par le sodium et l'alcool absolu fournissant exclusivement l'alcool secondaire $\text{R-CH(OH)-CH}^2\text{-R}$ et le mélange des deux glycols secondaires stéréoisomères R-CH(OH)-CH(OH)-R , il est aisé d'obtenir la même acétone $\text{R-CO-CH}^2\text{-R}$ d'une part, en oxydant par le mé-

lange chromique le monoalcool secondaire et, d'autre part, en chauffant à 180° à l'autoclave avec de l'acide sulfurique à 10 0/0 le mélange des deux glycols. Dans ce dernier cas, la transformation s'effectue avec un excellent rendement suivant l'équation :



Nous désignerons les acétones de ce dernier genre sous le nom d'*homoacylones*, car elles ne sont autres que les homologues immédiatement supérieures des acétones symétriques $R-CO-R$ qu'on obtient par la calcination des sels de calcium des acides $R-CO^2H$ et auxquelles on a donné, suivant l'acide fondamental, les noms de propione, butyrone, valérone, etc..., c'est-à-dire auxquelles on peut appliquer le terme générique d'*acylones*.

En un mot, on voit qu'étant donné un acide gras $R-CO^2H$, on peut, en passant soit par le sel de calcium de cet acide, soit par l'acyloïne qu'il est susceptible de fournir, obtenir à volonté, soit l'acylone $R-CO-R$, soit l'homoacylone $R-CO-CH_2-R$.

N° 94. — Produits d'hydrogénation de quelques acyloïnes de la série grasse (VI) ; par MM. L. BOUVEAULT et René LOQUIN.

I. DÉRIVÉS DE LA BUTYROÏNE. — La butyroïne brute traitée, comme nous l'avons dit dans notre précédent mémoire, par le sodium et l'alcool, fournit l'octanol 4 et le mélange des deux octanediols stéréoisomères symétriques du type $C^3H^7-CH(OH)-CH(OH)-C^3H^7$.

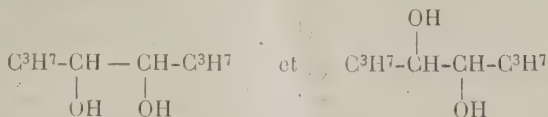
L'octanol 4 $C^3H^7-CH(OH)-CH_2-C^3H^7$ s'obtient avec un rendement qui peut atteindre 30 0/0 lorsque la réduction a été menée très énergiquement. Il est constitué par une huile mobile $D_4^{20} = 0.838$, incolore, présentant une légère odeur de menthe et bouillant à 74° sous 10 mm. Trouvé : C, 73.76 ; H, 13.78 — calculé pour $C^8H^{18}O$: C, 74.02 ; H, 13.85.

Nous avons caractérisé cet alcool en traitant *son purivate* qui bout à 108-110° sous 10 mm. par la semicarbazide. On obtient ainsi une *semicarbazone* qui, par évaporation lente de l'alcool méthylique, se dépose en poudre fondant à 96°. Trouvé : C, 56.35 ; H, 9.24 — calculé pour $C^{12}H^{23}O^3N^3$: C, 56.03 ; H, 8.95.

Oxydé par le mélange chromique, l'octanol 4 est transformé intégralement en *octanone 4* $C^3H^7-CO-C^3H^7$ ou homobutyron, cétone à odeur de menthe, bouillant à 165-168° sous 760 mm. et dont la *semicarbazone* très soluble dans les réactifs organiques se dépose par refroidissement d'un mélange de pétrole et d'éther bouil-

tant en lamelles fondant à 100-101° sur le bain de mercure. Trouvé : C, 58.67 ; H, 10.68 ; N, 22.91 — calculé pour $C^9H^{19}N^3O$: C, 58.38 ; H, 10.27 ; N, 22.70.

Octanediols 4-5. — Ils peuvent exister sous les deux formes stéréoisomères :



On les obtient en petite quantité comme nous l'avons déjà dit, lorsqu'on chauffe la butyroïne avec une solution aqueuse concentrée de potasse. Le véritable moyen de les préparer consiste à réduire la butyroïne par le sodium et l'alcool. Le mélange des deux glycols s'obtient alors avec un rendement de 60 0/0 de la théorie et bout de 110 à 120° sous 10 mm. sans aucune décomposition.

La masse cristallisée partiellement : si on la dissout dans une fois 1/2 son poids de pétrole et qu'on refroidisse cette solution à -10°, on réalise la séparation des deux isomères dont l'un reste liquide. Pour cette raison qu'il présente le point de fusion le plus bas, nous l'appellerons *l'isomère α*.

Trouvé : C, 65.59 ; H, 12.38 — calculé pour $C^8H^{18}O^2$: C, 65.75 ; H, 12.33.

Dissous dans la pyridine sèche et traité par l'isocyanate de phényle suivant le procédé employé par M. Maquenne et Godvin (1), pour préparer les phényluréthanes des sucres, il ne donne qu'une gomme soluble dans l'éther et peu soluble dans le pétrole, mais refusant de cristalliser. On ne réussit pas mieux en laissant le carbamile agir lentement et à froid au sein du pétrole.

Chauffé à 150° pendant 4 ou 5 heures avec deux molécules d'acide pyruvique, ce glycol ne fournit qu'un *monopyruvate* bouillant à 152-155° sous 10 mm. Trouvé : C, 61.93 ; H, 9.43 — calculé pour le monopyruvate $C^{14}H^{20}O^4$: C, 61.1 ; H, 9.2 — calculé pour le dipyruvate : C, 58.7 ; H, 7.7.

Cet éther chauffé à nouveau avec de l'acide pyruvique dans les mêmes conditions reste inaltéré. La semicarbazone correspondante reste huileuse.

Isomère β : Il cristallise par refroidissement énergique de la solution dans le pétrole du mélange des deux isomères stéréochimiques.

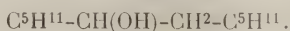
(1) MAQUENNE et GODVIN, *Bul. soc. chim.*, (3), 1904, t. 31, p. 430 et 857.

Lorsqu'il est pur, il bout vers 115° sous 40 mm. ; il est peu soluble dans l'éther et assez soluble dans l'alcool d'où, par évaporation lente, il se dépose en paillettes fondant à $123-124^{\circ}$ sur le bain de mercure. Trouvé : C, 65.57 ; H, 12.48 — calculé pour $C^8H^{18}O^2$: C, 65.75 ; H, 12.33.

Nous n'avons cherché à répéter sur ce glycol, ni l'action du carbanile, ni celle de l'acide pyruvique, qui ne nous avaient pas donné des résultats satisfaisants avec l'isomère α .

Les deux glycols α et β , ensemble ou séparément, chauffés vers 200° en tube scellé avec de l'acide sulfurique étendu à 25 0/0, fournissent l'*octanone 4*, dont nous avons parlé plus haut.

II. DÉRIVÉS DE LA CAPRONOÏNE. — *Dodécanol 6* :



— On l'obtient dans les mêmes conditions que son homologue précédemment décrit, avec un rendement d'environ 25 0/0. Il bout vers 119° sous 9 mm. et fond à 30° après cristallisation par refroidissement de sa solution dans une petite quantité de pétrole. Trouvé : C, 77.47 ; H, 14.08 — calculé pour $C^{12}H^{26}O$: C, 77.42 ; H, 13.98.

Le *pyruvate* correspondant bout à $150-152^{\circ}$ sous 10 mm. et fournit une *semicarbazone* peu soluble dans le pétrole et qui se dépose par évaporation lente de l'alcool méthylique en beaux losanges fondant à $93-94^{\circ}$ sur le bain de mercure. Trouvé : C, 61.59 ; H, 10.28 ; N, 13.57 — calculé pour $C^{16}H^{31}O^3N^3$: C, 61.34 ; H, 9.90 ; N, 13.42.

Lorsqu'on ajoute du mélange sulfo-chromique dans du dodécanol-6 fondu, sans refroidir et même en achevant la réaction au bain-marie après chaque addition de réactif, on transforme complètement le dodécanol 6 en *dodécanone 6* ou homocapronone $C^5H^{11}-CO-CH_2-C^5H^{11}$, corps incolore à odeur légèrement grasse bouillant vers 112° sous 9 mm. et fondant à 9° . Trouvé : C, 78.19 ; H, 13.08 — calculé pour $C^{12}H^{24}O$: C, 78.26 ; H, 13.04.

Nous avons essayé de préparer la semicarbazone correspondante, mais il nous a été impossible d'obtenir un produit cristallisé. Quant à l'*oxime*, on l'obtient aisément en employant le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'oxyde de zinc (procédé Crismer). Elle bout jusqu'à la dernière goutte à 147° sous 10 mm. et reste très mobile. $D_4^{20} = 0.885$. Trouvé : C, 72.60 ; H, 12.99 — calculé pour $C^{12}H^{25}AzO$: C, 72.37 ; H, 12.56.

Dodécanediols 6-7 : $C^5H^{11}-[CH(OH)]^2-C^5H^{11}$. — Le mélange des

deux isomères stéréochimiques qui peuvent exister et que nous désignerons sous les noms d' α et de β , s'obtient avec un rendement net d'environ 50 0/0 en même temps que l'alcool dont nous venons de parler. Ce mélange bout à environ 155-160° sous 10 mm. Si on le dissout dans deux fois son poids de pétrole et qu'on refroidisse cette solution dans un mélange de glace et de sel, on peut isoler chacun des deux isomères α et β qu'on purifie alors par cristallisations répétées par évaporation lente de l'alcool méthylique.

Le *glycol* α fond à 54° et le glycol β , beaucoup moins soluble que son isomère, forme des paillettes fondant à 135-136°.

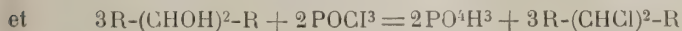
Trouvé pour le dérivé α : C, 71.25 ; H, 13.10 ; pour le dérivé β : C, 71.52 ; H, 13.00 — calculé pour $C^{12}H^{26}O^2$: C, 71.29 ; H, 12.87.

Nous n'avons pas cherché à obtenir des dérivés cristallisés de ces deux glycols, en raison des difficultés que nous avons rencontrées à propos des octanediols, difficultés qui se seraient encore accentuées dans le cas présent. En revanche, nous avons transformé ces glycols en *dodécanone 6* et en *éthers halogénés*.

Pour obtenir la dodécanone 6 dont nous avons déjà indiqué les propriétés, il suffit de chauffer en tube scellé avec de l'acide sulfurique étendu, le mélange ou chacun des deux glycols α et β . Nous avons reconnu qu'il ne se fait rien en chauffant les glycols à 150° pendant 5 heures avec 10 fois leur poids d'acide sulfurique à 15 0/0. A 180° avec de l'acide à 25 0/0, on arrive à peine à déshydrater les deux tiers du produit, mais dans les mêmes conditions, à 200°, on obtient un rendement de 80 0/0 en dodécanone sans altérer sensiblement le reste du glycol qui ne réagit pas.

La transformation en éthers halogénés, chlorés ou bromés est moins aisée et l'on obtient toujours des mélanges. Le pentachlorure de phosphore est le réactif qui nous a fourni les meilleurs résultats. Nous l'avons employé en large excès en ajoutant peu à peu le glycol et en évitant que la température s'élève au-dessus de 40 ou 50°. Nous avons ensuite repris par l'eau, extrait à l'éther et rectifié après lavage au carbonate de soude.

La réaction s'effectue pour une bonne part suivant les deux équations classiques :



mais, même dans les conditions énoncées, une très notable quantité de phosphate acide prend également naissance. Elle est éliminée lorsqu'on lave le produit au carbonate de soude, mais elle dimi-

nue sensiblement les rendements. En outre, il se forme aussi d'abondants résidus et enfin, la portion la plus propre que l'on obtienne et qui bout de 115 à 135° sous 10 mm. est elle-même un mélange renfermant, lorsqu'on part du mélange des glycols α et β , les 2 stéréoisomères dichlorés correspondants et aussi un peu de *dérivé monochloré* qu'il est très difficile de séparer complètement des précédents.

En faisant bouillir avec de la poudre de zinc cet éther dichlorhydrique en solution alcoolique, la transformation en hydrocarbure non saturé est presque nulle quelle que soit la durée de contact. Au contraire, en partant du *dérivé dibromé*, qu'on obtient d'une façon analogue et qui, lui, bout vers 145° sous 10 mm., on réalise partiellement la transformation de l'éther halogéné en *dodécylène* symétrique $C^{25}H^{44}-CH=CH-C^{25}H^{44}$ bouillant vers 208-209°. Mais comme le montre l'analyse ci-dessous, ce dodécylène, qui ne contient plus trace de brome, renferme environ de 25 à 30 0/0 d'hydrocarbure saturé.

Trouvé : C, 85.08 ; H, 14.95 — calculé pour $C^{12}H^{24}$: C, 85.71 ; H, 14.29, et pour $C^{12}H^{26}$: C, 84.71 ; H, 15.29.

Les hydrocarbures non saturés du type $R-CH=CH-R$, analogues au dodécylène dont nous venons de parler, pouvant par oxydation scinder leur molécule et donner deux molécules de l'acide $R-CO^2H$ qui est précisément celui dont on était parti pour préparer l'acyloïne, matière fondamentale de toutes les transformations subséquentes, on voit qu'on réalise ainsi un cycle fermé.

N° 95. — Oxydation des acyloïnes de la série grasse ; sur quelques α -dicétones et leurs dérivés (VII) ; par MM. L. BOUVEAULT et René LOCQUIN.

La transformation en α -dicétones des acyloïnes du type $R-CO-CH(OH)-R$ devait être, au point de vue de la constitution de ces composés, le complément de leur transformation en glycols par hydrogénation. Indépendamment de ce renseignement théorique, il était d'autant plus intéressant de chercher à préparer les α -dicétones symétriques par oxydation des acyloïnes, corps très faciles à préparer, que ce genre de dicétones n'est actuellement représenté que par de rares échantillons résultant de l'application de méthodes assez laborieuses (1). Mais, bien qu'*a priori* il semble que la transformation soit aisée, il n'en est pas ainsi en fait et

(1) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 1169 et suiv.

M. PONZIO (1) a rappelé, il y a quelques années déjà, les nombreuses tentatives infructueuses qui ont précédé ses expériences sur l'oxydation de quelques acyloïnes à l'aide de l'acide azotique, expériences qui ont fourni à cet auteur, mais en très faibles proportions, quelques homologues du diacétyle.

Disposant de plus grandes quantités de matières premières que nos prédécesseurs, nous avons expérimenté à notre tour l'action de certains réactifs classiques sur les alcools α -cétoniques que nous avons décrits dans nos précédents mémoires.

Dans cet ordre d'idées, nous n'avons pas été plus heureux que nos devanciers. L'emploi de l'acide chromique en solution acétique ou du mélange sulfo-chromique ne nous a, en effet, fourni qu'un rendement insignifiant en α -dicétone. Même à froid, l'oxydation de l'acyloïne, quand elle a lieu, dépasse le but visé et fournit presque exclusivement, par scission de la molécule, l'acide gras R-COOH. L'emploi des cristaux des chambres de plomb en liqueur formique légèrement humide, c'est-à-dire l'action de l'acide azoteux naissant qui nous avait autrefois (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31) fort bien réussi pour la saponification des oximes, ne nous a pas donné de meilleurs résultats. L'action du brome au sein du chloroforme enfin, bien qu'elle paraisse s'effectuer normalement avec dégagement régulier d'acide bromhydrique, ne nous a donné que des goudrons.

En présence de l'insuccès de tous les réactifs anciens, nous avons fait appel au procédé catalytique qu'ont mis à la mode MM. Sabatier et Senderens (2). Cet essai nous a donné pleine satisfaction.

En faisant passer les acyloïnes sur du cuivre réduit et chauffé vers 250-270°, on transforme *au moins la moitié* en α -dicétone et comme, dans ces conditions, ce qui n'est pas transformé ne présente pas la moindre trace d'altération, on peut, en faisant repasser dans le catalyseur les portions non oxydées, arriver à une transformation totale.

On sépare assez facilement par simple rectification à la colonne l' α -dicétone formée de l'acyloïne intacte. L' α -dicétone passe alors dans les premières portions à environ 20° au-dessous de l'acyloïne mise en jeu. Dans certains cas, pour le dibutyryle, par exemple, on peut réaliser une séparation plus complète en passant par la combinaison bisulfite. En agitant celle-ci avec de la ligroïne ou

(1) G. PONZIO, *J. f. prakt. chem.*, 1901, t. 63, p. 364, et trad. *Bull. Soc. chim.* (3), 1901, t. 26, p. 1126.

(2) SABATIER et SENDERENS, *Comptes rendus* 1904 et suivants.

du benzène (1), on enlève l'acyloïne inaltérée et il suffit alors de décomposer le dérivé bisulfite par le carbonate de potasse pour avoir l' α -dicétone pure.

A propos des combinaisons bisulfitiques des α -dicétones, nous rectifions ici l'opinion que nous avons émise il y a un peu plus d'un an.

L'un de nous (2) a dit que les α -dicétones dont le poids moléculaire n'est pas trop élevé, agitées avec du bisulfite de soude, s'y combinent même lorsqu'elles ne contiennent pas le groupement $-\text{CH}^3-\text{CO}-$, mais que le bisulfite ne réagit plus lorsque la molécule de l' α -dicétone devient trop grosse, par exemple, pour les α -dicétones en C^{14} .

Cette dernière affirmation n'est pas tout à fait l'expression de la vérité. Nous avons pu nous rendre compte depuis que la combinaison bisulfitique a lieu dans tous les cas, mais qu'il arrive parfois qu'on ne peut l'isoler et qu'il est même très difficile d'en constater l'existence. En effet, lorsque le poids moléculaire de l' α -dicétone est trop élevé, le dérivé bisulfitique qui prend naissance, s'il est insoluble dans un excès de bisulfite concentré, est, en revanche, soluble dans tous les dissolvants organiques et même dans la ligroïne. De plus, si l'on s'avise de le reprendre par l'eau, il est aussitôt dissocié en ses deux composants.

Ces deux particularités nous avaient échappé au premier abord. En réalité, l'action du bisulfite est beaucoup plus générale que nous l'avions supposé; seulement, elle peut être plus ou moins utilisable.

Dibutyryle $\text{C}^3\text{H}^7-\text{CO}-\text{CO}-\text{C}^3\text{H}^7$. — Cette α -dicétone, qu'on peut extraire en petite quantité de la butyroïne brute, se prépare aisément par déshydrogénation de cette dernière à l'aide du cuivre réduit chauffé vers 250° (procédé Sabatier et Senderens). Nous l'avons déjà obtenue autrement (*Bull. Soc. chim.* (3) 1904, t. 31, p. 1175). Nous rappellerons ici qu'elle bout à 168° sous 760 mm. et qu'elle fournit une *dioxime*, très facilement sublimable, fondant à $182-183^\circ$ sur le bain de mercure.

Dicaproyle $\text{C}^5\text{H}^{11}-\text{CO}-\text{CO}-\text{C}^5\text{H}^{11}$. — Obtenue comme son homologue, mais en partant de la capronoïne, cette α -dicétone, qui n'a

(1) Il est indiqué de préférer l'emploi de la ligroïne ou du benzène à celui de l'éther ordinaire car ce dernier dissolvant renferme toujours du peroxyde d'éthyle qui, oxydant partiellement la combinaison bisulfitique, met en liberté un peu d' α -dicétone,

(2) René Locquin, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 1173.

pas encore été décrite, bout de 110 à 120° sous 10 mm. Elle est susceptible de cristalliser lorsqu'on la refroidit dans la glace, mais elle redevient liquide à la température ordinaire. Elle présente, comme tous ses analogues, une belle couleur jaune verdâtre.

Agitée avec du bisulfite de soude, elle se combine à ce réactif en donnant une masse gélatineuse insoluble dans un excès de bisulfite, mais très soluble dans le pétrole et dans l'éther. Cette propriété rend la réaction impropre à une purification du produit.

Traitée par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'oxyde de zinc (procédé Crismer), le dicaproyle donne une *dioxime* qui, par cristallisation dans le benzène bouillant, se dépose en fines aiguilles fondant à 180-181° (185 corr.) sur le bain de mercure, mais sans présenter une grande tendance à la sublimation. Trouvé : N = 12.34 — calculé pour $C^{12}H^{24}N^2O^2$: N = 12.28.

Di-isobutyryle $(CH^3)^2 = CH-CO-CO-CH = (CH^3)^2$. — On l'obtient avec un rendement de 80 0/0 par déshydrogénation de l'isobutyroïne à l'aide du cuivre réduit chauffé à 220°. Cette α -dicétone distille, sans altération sensible, à 144-145° à la pression ordinaire. Trouvé : C, 67.36; H, 10.06 — calculé pour $C^8H^{14}O^2$: C, 67.60; H, 9.85. Son poids spécifique : $D_4^{20} = 0,912$. Traitée par le réactif de Crismer (chlorhydrate d'hydroxylamine et oxyde de zinc), elle donne, mais avec quelque résistance, une *dioxime* qui se dépose du benzène bouillant en petits cristaux fondant à 171°,5. Trouvé : N, 16.55 — calculé pour $C^8H^{16}O^2N^2$: N, 16.28.

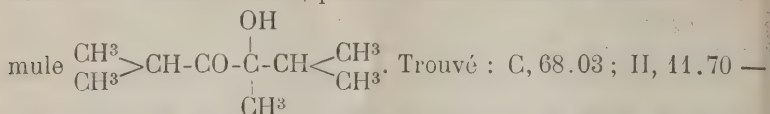
Lorsqu'on n'emploie pas un excès de réactif ou qu'on ne chauffe pas assez longtemps, au lieu d'obtenir exclusivement la dioxime, on obtient un mélange de monoxime et de dioxime, et, bien que cette dernière, lorsqu'elle est pure, se décompose quand on cherche à la distiller dans le vide, elle se laisse facilement entraîner à la distillation par la *monoxime* à laquelle elle se trouve mélangée et qui bout vers 135° sous 10 mm.

L'action de l'hydroxylamine sur le diisobutyryle ayant été relativement lente, nous avons voulu nous rendre compte si, par application de la réaction de Grignard, nous ne pourrions pas avoir à notre disposition, dans certains cas, un procédé très sensible pour caractériser le ou les groupements carbonyles.

Dans l'espoir d'obtenir des glycols tertiaires, nous avons préparé les dérivés magnésiens de l'iodure de méthyle et du bromobenzène et nous avons traité ces dérivés par le diisobutyryle. Dans aucun des deux cas, malgré l'emploi d'un grand excès de réactif magnésien, nous n'avons obtenu le glycol tertiaire cherché. En revanche, les mono-alcools secondaires, résultant de la réaction

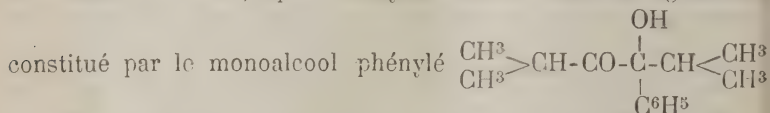
d'un seul des deux carbonyles, paraissent se faire avec un bon rendement.

Avec l'*iodure de méthyle*, le corps que l'on obtient et qui bout vers 75-80° sous 11 mm., possède très vraisemblablement la for-

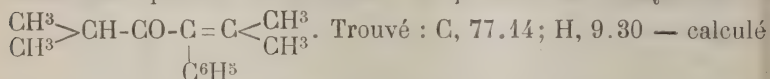


calculé pour le dérivé monométhylé $\text{C}^3\text{H}^{18}\text{O}^2$: C, 68.35 ; H, 11.29, et calculé pour le dérivé diméthylé : C, 68.97 ; H, 12.64.

Avec le *bromobenzène*, on obtient un liquide bouillant vers 137° sous 11 mm., que l'analyse montre comme également



renfermant peut-être une trace du produit de déshydratation



pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}^2$ (dérivé monophénylé) : C, 76.4 ; H, 9.1. Pour le produit de déshydratation $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}$ — calculé : C, 83.2 ; H, 8.9.

Pour vérifier le point d'ébullition de ce dernier corps, nous avons chauffé au bain-marie, pendant 4 ou 5 heures, le mono-alcool phénylé en solution acétique avec du chlorure de zinc. Nous avons obtenu ainsi un liquide bouillant à 124-130° sous 11 mm., dont la composition répond sensiblement à celle du produit de déshydratation en question. Trouvé : C, 81.26 ; H, 9.06 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}$: C, 83.17 ; H, 8.91.

Il est vraisemblable qu'une trace de ce corps a pris naissance dans la réaction de Grignard elle-même, et, comme les points d'ébullition de l'alcool monophénylé et du produit de déshydratation sont peu différents l'un de l'autre, on conçoit que les analyses n'aient pas fourni des chiffres absolument concordants avec la théorie.

Quoiqu'il en soit, des deux essais que nous avons effectués et dont les résultats sont d'ailleurs d'accord avec ce qu'a déjà signalé Acrée (1) à propos de l'action du bromobenzène sur le benzile, il semble résulter que la réaction de Grignard n'est pas susceptible de jouer, dans la caractérisation des groupements cétoniques, un rôle plus énergique ou plus sensible que les réactifs classiques.

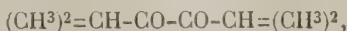
(1) ACRÉE, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 2753, et *Bull. Soc. chim.* (3), 1905, t. 34, p. 26.

N° 96. — Cas « d'empêchement stérique » constatés avec les dérivés de la pivaloïne (VIII); par MM. L. BOUVEAULT et René LOCQUIN.

Il y a déjà plus d'une douzaine d'années, Victor Meyer (1), en voulant préparer les éthers des acides benzoïques trisubstitués en position 1.3.5, constata que l'éthérification de ces acides par l'alcool absolu et l'acide chlorhydrique sec était sinon presque nulle tout au moins très incomplète, alors que dans les mêmes conditions les autres acides benzoïques substitués fournissent leurs éthers en quantité sensiblement théorique.

Cette constatation de l'influence de la position ou du nombre des substitutions sur les réactions les plus classiques et les plus générales fut une des premières dont il ait été fait mention, et, à l'époque, elle ne laissa pas d'étonner son auteur lui-même. Depuis, à l'occasion de recherches les plus diverses, une foule d'expérimentateurs se sont heurtés à de semblables cas d'anomalie. Pour ranger ces cas anormaux dans une catégorie déterminée, les chimistes allemands n'ont pas hésité à forger spécialement le mot *sterische verhinderung*, mot dont la traduction littérale française est « empêchement stérique », c'est-à-dire empêchement dû à la forme du bloc moléculaire. Cette traduction n'est évidemment pas très satisfaisante en elle-même, mais nous l'adopterons faute d'une meilleure.

On a vu, dans un de nos précédents mémoires (n° III), que les acyloïnes à chaîne normale se combinent avec la plus grande facilité avec la semicarbazide pour donner des semicarbazones, et qu'au contraire l'isobutyroïne $(\text{CH}^3)^2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=(\text{CH}^3)^2$ se condense plus difficilement avec ce même réactif. De même, on sait (VII^e mémoire) que l'hydroxylamine, qui fournit très aisément des dioximes avec les α -dicétones à chaîne normale, réagit beaucoup plus lentement sur le diisobutyryle



qui est une α -dicétone à chaîne arborescente.

Ces différents résultats montrant, comme nous l'avons déjà dit, que la puissance réactionnelle des groupes carboxyle décroît au fur et à mesure qu'on multiplie les groupements CH^3 dans leur

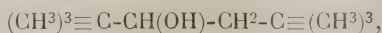
1) Victor MEYER, *D. Ch. G.*, t. 27, p. 510, et ext. *Bull. Soc. Chim.* (3), 1894, t. 12, p. 598.

voisinage, il était intéressant d'étudier les propriétés de corps dont le squelette présente le maximum de ramifications.

Pour faire cette étude, nous avons pris comme matière première la *pivaloïne* $(\text{CH}_3)^3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{C}\equiv(\text{CH}_3)^3$, dont nous avons antérieurement indiqué le mode de préparation (4^e mémoire).

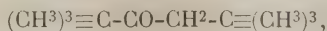
Nous savons déjà que, traitée par la semicarbazide, cette acyloïne refuse énergiquement de donner une semicarbazone. Nous allons voir maintenant que ce cas « d'empêchement stérique » est loin de constituer un phénomène isolé chez les corps de cette série.

Tout d'abord, traitée par le sodium et l'alcool comme ses congénères (procédé Bouveault et Blanc) pour réaliser son hydrogénation, la pivaloïne ne fournit *pas trace du glycol* correspondant, et le seul produit qui prend naissance dans la réaction est le monoalcool secondaire ou tétraméthyl-2.2.5.5-hexanol 3



corps très sublimable, très facilement entraînable par la vapeur d'eau, bouillant à 173°-174° à la pression ordinaire, et déposant par refroidissement du pétrole 60-80° en magnifiques cristaux fondant à 52°-53°. Trouvé : C, 75,60; H, 13,95. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$: C, 75,95; H, 13,92.

Soumis à l'action du mélange sulfochromique aux environs de 100°, cet alcool secondaire se comporte normalement, et il est presque intégralement transformé en *homopivalone*

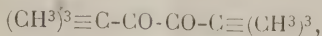


acétone qu'on entraîne par un courant de vapeur d'eau et, qu'après séchage sur du carbonate de potassium, on rectifie à la pression ordinaire. Elle constitue un liquide bouillant à 163° et présentant une odeur ni bien caractéristique, ni bien agréable. $D_4^{20} = 0,827$. Trouvé : C, 76,15; H, 12,85. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$: C, 76,9; H, 12,82.

Chauffée pendant plus de 7 heures avec le réactif de Crismer suivant les indications de l'auteur (ZnO et chlorhydrate d'hydroxylamine en solut. alcoolique), cette acétone *reste absolument inaltérée*. Il en est de même lorsqu'on la traite par la semicarbazide en solution hydroalcoolique ou acétique. Cette inactivité des réactions caractéristiques du groupe carbonyle est d'autant plus singulière que l'homopivalone contient le groupement CH_2-CO .

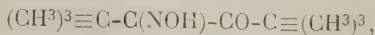
Si au lieu de s'adresser aux produits de réduction on s'adresse aux produits d'oxydation de la pivaloïne, les résultats sont tout

aussi caractéristiques que les précédents. En effet, en faisant passer la pivaloïne sur du cuivre réduit et chauffé vers 300° (méthode Sabatier et Senderens), on obtient bien comme avec les autres acyloïnes une α -dicétone, en l'espèce le *dipivaloyle*



corps qui présente la coloration jaune habituelle de ces composés et qui bout vers 70° sous 21 mm. et à 169°-170° à la pression ordinaire. $D_0^4 = 0,895$. Trouvé : C, 69,96 ; H, 11,02. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}_2$: C, 70,59 ; H, 10,59.

Mais ce dipivaloyle soumis à l'action du réactif de Crismer, même en très grand excès, et à chaud pendant 24 heures, ne donne rien autre chose qu'environ 30 0/0 de la *monoxime*



bouillant vers 125° sous 15 mm. et qui, reprise par le pétrole 60-80 bouillant, se dépose en fines aiguilles fondant nettement à 123° sur le bain de mercure. Trouvé : C, 64,58 ; H, 10,35 ; N, 7,74. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{O}_2\text{N}$: C, 64,87 ; H, 10,27 ; N, 7,56. Le reste de l'acyloïne se retrouve intact.

Ainsi donc, pour une arborescence suffisante de la chaîne, nous avons, à plusieurs reprises et sur différents dérivés, constaté que les propriétés d'un ou plusieurs groupements cétoniques sont partiellement ou même complètement voilées aux réactifs ordinaires.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude méthodique de ces intéressantes exceptions aux règles générales.

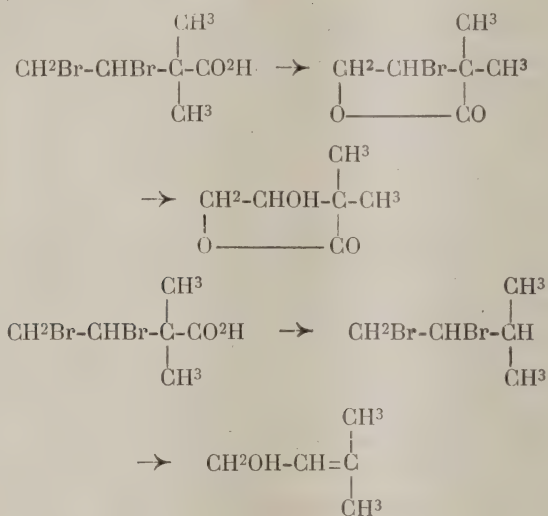
(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 97. — Action des acides $\alpha\alpha$ -diméthylés- $\beta\gamma$ dibromés sur les carbonates alcalins (I) ; par M. A. COURTOT.

Parmi les dérivés des acides $\alpha\alpha$ -diméthylés- $\beta\gamma$ non saturés, nous avons fait une étude particulière des acides $\beta\gamma$ dibromés. Ces acides sont, en général, fort peu stables et, soumis à l'action de différents réactifs, donnent lieu à des réactions assez inattendues. Vis-à-vis de la potasse et des carbonates alcalins, ces acides dibromés réagissent de façon différente, suivant le degré de substitution de l'atome de carbone situé en β par rapport au carboxyle ; nous les diviserons donc en deux groupes.

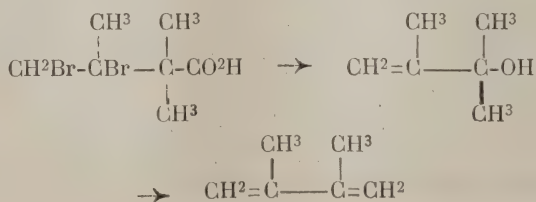
Les acides du type $\text{R}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{C}(\text{CH}_3)^2-\text{CO}_2\text{H}$, R, représentant un radical alcoyle ou un atome d'hydrogène, réagissent dans une première phase sur les carbonates alcalins en perdant une mo-

lécule d'acide bromhydrique et donnant la bromolactone correspondante. Ultérieurement, la réaction se poursuit à la fois de deux façons différentes et l'on obtient, d'une part, la β -oxylactone correspondante; d'autre part, un alcool non saturé. La formation de cet alcool non saturé s'explique facilement de la façon suivante : la bromolactone réagit sous forme d'acide bromé; il y a élimination du carboxyle, puis d'une molécule d'acide bromhydrique avec formation d'une liaison éthylnique qui s'établit entre les atomes de carbone de degré le plus élevé.

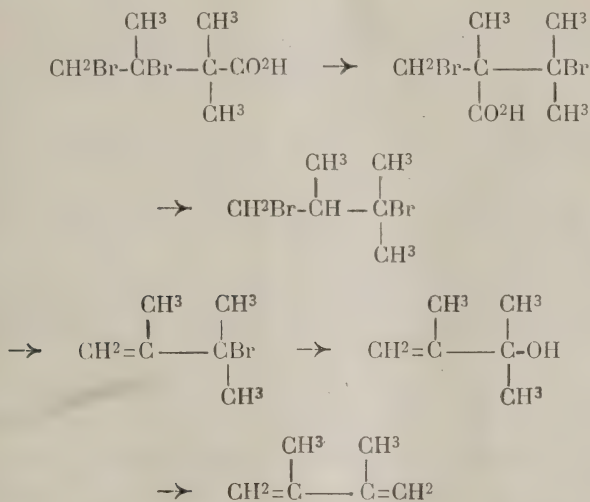


On obtient donc, dans cette réaction, un alcool non saturé, alcool primaire dans le cas de l'acide diméthylvinylacétique, alcool secondaire dans le cas de l'acide diméthylpropénylacétique.

Les acides du type $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CRBr}-\text{C}(\text{CH}^3)_2-\text{CO}^2\text{H}$, R, représentant un radical alcoyle gras ou un groupement phénolique, réagissent sur les carbonates alcalins d'une façon différente; il se forme intermédiairement un alcool tertiaire qui se déshydrate ensuite et le produit final de la réaction est un carbure diéthylénique.



Le mécanisme de la réaction qui conduit de l'acide dibromé à l'alcool tertiaire est fort obscur, car nous n'avons pu isoler aucun des termes intermédiaires formés. L'hypothèse qui nous semble la plus vraisemblable est la transposition du carboxyle qui permuterait avec l'atome de brome fixé en β ; il y aurait ensuite départ d'acide carbonique et d'une molécule d'acide bromhydrique, l'atome de brome fixé sur le carbone tertiaire se remplaçant par un oxhydryle.



Cette explication rend bien compte des faits observés; elle n'a rien qui choque l'esprit, car, comme nous l'a montré l'action de l'anhydride phosphorique sur le phényloxypivalate d'éthyle, le carboxyle peut, dans certaines molécules, se transposer avec une grande facilité. Quoi qu'il en soit, les acides dibromés que l'on obtient en fixant le brome sur les acides non saturés, possèdent la constitution normale, car, comme nous en sommes assuré, les deux atomes de brome sont fixés sur des atomes de carbone voisins.

L'action du dibromure de l'acide diméthylisopropényle sur les carbonates alcalins a été particulièrement étudiée; le diméthylisopropénylecarbinol, alcool tertiaire qui se forme intermédiairement dans la réaction, a été isolé et identifié avec le même carbinol que nous avons préparé synthétiquement. Au cours de cette synthèse, nous avons eu l'occasion d'observer un exemple de fixation directe de dérivé éthero-iodo-organo-magnésien sur la liaison éthylénique d'un éther-sel non saturé $\alpha\beta$ et nous avons fait une étude succincte des

conditions dans lesquelles cette fixation se produit. Enfin, le diisopropényle, produit final de la réaction, a été soigneusement caractérisé ; nous avons fait une étude approfondie de son dibromure au point de vue de la position respective des deux atomes de brome dans ce composé, et les expériences que nous avons faites à ce sujet tendent à nous faire conclure que ces deux atomes d'halogène sont fixés sur des atomes de carbones voisins, contrairement à la théorie de Thiele.

*Action de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyl- $\alpha\beta$ -dibromobutyrique
sur les carbonates alcalins.*

Constitution de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyl- $\beta\gamma$ -dibromobutyrique. — L'expérience que nous allons décrire avait pour but la réduction de l'acide diméthyldibromobutyrique et la préparation de l'acide diméthylbutyrique ; elle nous a montré que le dérivé dibromé se laisse réduire très difficilement et aussi que les deux atomes de brome se fixent normalement sur l'acide diméthylvinylacétique, en α l'un par rapport à l'autre, sans qu'il y ait de transpositions dans la molécule.

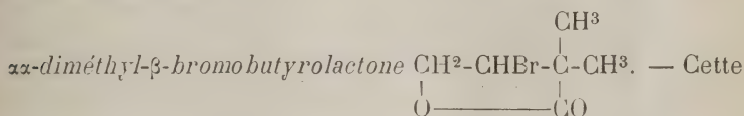
A l'acide dibromé, dissous dans l'acide acétique étendu, on ajoute peu à peu trois fois la quantité théoriquement nécessaire de zinc, puis, en évitant toute élévation de température, la quantité d'acide sulfurique correspondant au zinc employé ; on abandonne la réaction à elle-même pendant 24 heures, puis on entraîne à la vapeur d'eau. Les acides entraînés sont séparés par addition de chlorure de calcium, extraits à l'éther et distillés. On a ainsi obtenu un acide non saturé, bouillant à 185° sous la pression atmosphérique et dont le dibromure fond à 90° ; c'est de l'acide diméthylvinylacétique. L'acide diméthyldibromobutyrique n'est donc pas réduit dans ces conditions, mais ses deux atomes de brome réagissent sur le zinc, et il y a régénération de l'acide non saturé correspondant au dibromure.

Action des carbonates alcalins. — Une molécule d'acide dibromé est additionnée à froid d'une demi-molécule de carbonate de potasse en solution aqueuse étendue. Il se dégage de l'acide carbonique, le corps solide disparaît pour faire place à une couche huileuse plus dense que l'eau. En extrayant à l'éther, on obtient un corps qui ne tarde pas à cristalliser et fond à 47° ; c'est l' $\alpha\alpha$ -diméthyl- β -bromobutyrolactone.

A la bromolactone ainsi obtenue, nous avons ajouté une solution

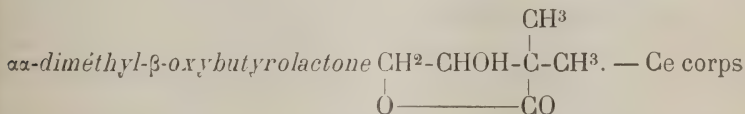
aqueuse de 2 molécules de carbonate de potasse et chauffé le tout à l'ébullition pendant 2 heures ; la couche inférieure de bromolactone disparaît peu à peu et il se forme une couche d'un liquide plus léger que l'eau en même temps qu'on observe un abondant dégagement d'acide carbonique. Lorsque ce dégagement a cessé, on épuise la liqueur à l'éther qui cède à ce dissolvant un liquide qui bout à 95° sous 24 mm. et qui est de l'alcool diméthylallylique, ainsi que nous le montrerons en établissant sa constitution par oxydation permanganique.

La solution aqueuse est alors acidifiée et épuisée à l'éther ; elle cède à ce dissolvant un corps qui bout sous 15 mm., qui cristallise facilement pour fondre à 30° et qui est neutre ; c'est l' α -diméthyl- β -oxybutyrolactone.



lactone est le résultat de l'action à basse température des carbonates alcalins sur l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyl- $\beta\gamma$ -dibromobutyrique. Très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, elle cristallise dans le pétrole 40-60° en aiguilles blanches qui se groupent en faisceaux elle fond à 47°.

Analyse. — Subs. : 3874, AgBr 3767, Br 41.38 0/0. Calculé : C⁶H⁹O²Br, Br 41.45 0/0.



se forme à partir de la bromolactone précédente en remplaçant l'atome de brome par un oxhydryle.

C'est un solide qui bout sans décomposition dans le vide à 163° sous 15 mm. ; par refroidissement, il donne de longues aiguilles blanches très hygroscopiques qui, abandonnées à l'air humide, ne tardent pas à se liquéfier et qui, chauffées à l'abri de l'humidité, fondent à 31°.

Analyse. — Subs. : 2370, CO² 4805, H²O 1673, C 55.29 0/0, H 7.84 0/0. Calculé : C⁶H¹⁰O³, C 55.38 0/0, H 7.69 0/0.

Alcool diméthylallylique $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{C} = \text{CH-CH}^2\text{OH}$. — Nous avons vu la préparation de cet alcool ; c'est un liquide mobile à odeur douce qui bout à 65° sous 24 mm., à 140° sous la pression atmos-

phérique. Nous en avons établi la constitution par oxydation permanganique et nous en avons mesuré la densité de vapeur par la méthode de Meyer au point de l'ébullition de l'aniline.

Densité de vapeur. — Subs. : 0540, volume 15^{cc}, 1 (8°, 732^{mm}), D=2.95, PM=05.2. Calculé : C⁵H¹⁰O², PM=86.

Analyse. — I subs. : 1991, CO² 5071, HO² 2084, C 69.46 0/0, H 11.62 0/0 ; II subs. : 2432, CO² 6215, H²O 2432, C 69.70 0/0, H 11.72 0/0. Calculé : C⁵H¹⁰O, C 69.77 0/0, H 11.63 0/0.

Méthyl 1-dibromo-2,3-butanol-4 $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{>CBr-CHBr-CH}^2\text{OH}$. — Cet alcool dihalogéné est le résultat de l'action du brome en solution chloroformique sur l'alcool diméthylallique.

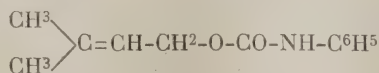
Très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, ce dérivé cristallise dans le pétrole 20-40 en aiguilles blanches fusibles à 37-38°.

Analyse. — Subs. : 2937, AgBr 3852, Br 55.81 0/0. Calculé : C⁵H¹⁰OBr², Br 55,56 0/0.

Acétate de diméthylallyle $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{>C=CH-CH}^2\text{-O-CO-CH}_3$. — Préparé par action de l'anhydride acétique sur l'alcool diméthylallylique, cet éther est un liquide à odeur agréable, qui bout à 152° sous la pression ordinaire.

Analyse. — Subs. : 2035, CO² 4883, H²O 1714, C 65.44 0/0, H 9.42 0/0. Calculé : C⁷H¹²O², C 65.62 0/0, H 9.37 0/0.

Phényluréthane de l'alcool diméthylallylique



L'isocyanate de phényle réagit très facilement sur l'alcool diméthylallylique pour donner cette phényluréthane.

C'est un solide blanc qui, par recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole 20-40, donne de belles aiguilles fusibles à 65°.

Analyse. — Subs. : 3440, N 20^{cc}, 1 (8°, 735^{mm}), 2, N 6.87 0/0. Calculé : C¹²H¹⁵O²N, N 6.83 0/0.

Constitution de l'alcool diméthylallylique. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on met une molécule d'alcool diméthylallylique et on y ajoute par fractions une quantité de permanganate de potasse correspondant à 5 atomes d'oxygène ; on entraîne alors à la vapeur d'eau. L'eau condensée possède une

forte odeur cétonique et, redistillée au bain-marie, donne de l'acétone ordinaire que nous avons caractérisée au moyen de sa semicarbazone fusible à 185°.

Analyse. — Subs. : 0836, N 26^{cc},6 (12°, 729^{mm}), N 36.55 0/0. Calculé : C⁴H⁹ON³, N 36.52 0/0.

La solution alcaline est ensuite essorée pour en séparer le bioxyde de manganèse, concentrée fortement, puis neutralisée exactement par l'acide chlorhydrique et acidifiée par addition de quelques gouttes d'acide acétique; par addition de chlorure de calcium, il se forme un abondant précipité d'oxalate de calcium qui est séparé par filtration et lavé à l'eau distillée.

Analyse. — Subs. : 5300, CaO 2030, Ca 38.30 0/0. Calculé : C²O⁴Ca, H²O, Ca 38.35 0/0.

Le filtrat de l'opération précédente, acidifié franchement par l'acide chlorhydrique, ne cède à l'éther que les quelques gouttes d'acide acétique que l'on avait ajouté.

Le permanganate de potasse coupe donc la molécule d'alcool diméthylallylique à la liaison éthylénique en donnant de l'acétone et de l'acide glyoxylique qui est lui-même oxydé et donne de l'acide oxalique.



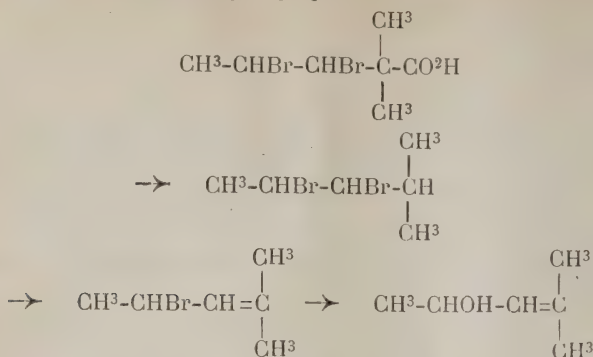
La formation d'acétone et d'acide oxalique démontre la constitution de l'alcool diméthylallylique.

*Action de la α-diméthyl-β-bromovalerolactone
sur les carbonates alcalins.*

Nous avons vu qu'en faisant réagir le brome, même à très basse température sur l'acide diméthylpropénylacétique, on ne peut obtenir l'acide dibromé, car cet acide, qui est très instable, perd immédiatement une molécule d'acide bromhydrique pour donner la diméthylbromovalerolactone.

Sur une molécule de bromolactone, nous avons fait réagir deux molécules de carbonate de potassium en opérant exactement de la même façon que pour la diméthylbromobutyrolactone. En épuisant la masse à l'éther, on obtient une petite quantité d'un liquide bouillant à 60° sous 20 mm. qui est un alcool secondaire, le méthylpenténol. Comme on le voit, cette réaction est parallèle à celle que

nous avons étudiée à propos de la diméthylbromobutyrolactone et qui donne l'alcool diméthylallylique.



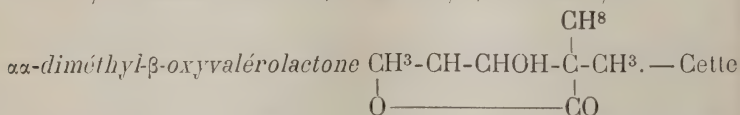
La solution aqueuse a été acidifiée par l'acide sulfurique étendu ; elle donne par épuisement à l'éther un corps solide neutre, la diméthoxyvalérolactone.

Méthyl-2-pentène-2-ol-4 $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{C} = \text{CH-CHOH-CH}^3$. — Comme nous venons de le voir, cet alcool se forme en très petite quantité dans l'action des carbonates alcalins sur la diméthylbromovalérolactone ; nous lui donnons cette constitution par analogie avec l'alcool diméthylallylique, car nous n'avons pu en obtenir suffisamment pour l'étudier par oxydation.

Cet alcool secondaire est un liquide odorant qui bout à 65° sous 38 mm. ; nous en avons pris la densité de vapeur par la méthode de Meyer en opérant dans l'aniline bouillante.

Densité de vapeur. — Subs. : 0785, volume 19^{cc}, 4 (12°, 739^{mm}, 9), P. M. = 98.5. Calculé : C⁶H¹²O, P. M. = 100.

Analyse. — Subs. : 1695, CO² 4471, H²O 1818, C 71.84 0/0, H 12.03 0/0. Calculé : C⁶H¹²O, C 72.00 0/0, H 12.00 0/0.



oxylactone est le produit presque exclusif de l'action des carbonates alcalins sur la diméthylbromovalérolactone.

C'est un corps solide, très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène que nous avons fait recristalliser dans le pétrole 60-80 en cristaux blancs opaques qui fondent à 80°.

Analyse. — Subs. : 2205, CO² 4721, H²O 1686, C 58.38 0/0, H 8.56 0/0. Calculé : C⁷H¹²O³, C 58.33 0/0, H 8.33 0/0.

(Institut chimique de Nancy).

N° 98. — Note sur les anhydrides des acides bibasiques,
par M. G. L. VÆRMAN.

Dans le *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, du 20 mars 1906, [(3), t. 35, p. 199], MM. Blaise et Houillon ont fait une communication au sujet des anhydrides des acides bibasiques, dans laquelle ils concluent qu'à partir de l'acide adipique, tous ces anhydrides sont polymoléculaires; de plus ils disent que, par mes recherches cryoscopiques dans le phénol, je suis arrivé à des résultats, qui m'ont conduit à adopter la formule monomoléculaire, et que ces résultats n'ont pas de valeur, parce que le phénol, réagissant sur ces anhydrides, ne peut pas servir comme dissolvant cryoscopique dans ce cas.

Il me semble que MM. Blaise et Houillon n'ont pas lu exactement mon mémoire sur ce sujet (*Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas*, t. 23, p. 265-282); autrement, ils auraient remarqué que mes recherches sur ces anhydrides, entreprises dans un autre but, m'ont conduit au résultat qu'ils ont trouvé eux-mêmes.

Au commencement, sur l'autorité d'Auger, d'Anderlini et d'Étaix, j'ai regardé ces corps comme monomoléculaires, et les déterminations des poids moléculaires dans le phénol me semblaient en faveur de cette hypothèse. Mais mes autres recherches m'ont conduit à des conclusions entièrement différentes. En effet, j'ai écrit dans ma communication, citée page 272 :

« La détermination des poids moléculaires des anhydrides des acides homologues, depuis l'acide adipique jusqu'à l'acide sébacique, par élévation du point d'ébullition de l'acétone, m'a donné des valeurs très anormales, beaucoup trop élevées, c'est-à-dire 4 à 15 fois les valeurs théoriques. De même dans le benzène, les poids moléculaires trouvés étaient trop grands, mais les valeurs trouvées pour les anhydrides succinique et glutarique dans ce dissolvant n'étaient pas non plus normales. »

Et page 282 :

« Mais en considérant que ces anhydrides, depuis l'anhydride adipique jusqu'à l'anhydride sébacique, sont très difficilement solubles dans divers dissolvants, et que, contrairement aux anhydrides succinique et glutarique, ils donnent dans l'acétone des valeurs anormales pour les poids moléculaires, il est très probable qu'ils seront polymérisés. Cela pourrait rendre compte des propriétés de ces anhydrides, quoique dans ce cas il reste à remarquer que les poids moléculaires dans le phénol sont normaux. »

Et quand ces anhydrides sont cryoscopés dans le phénol, il est de plus remarquable, que les valeurs trouvées sont toujours plus petites que les valeurs normales ; en cas de réaction avec le phénol, les valeurs devaient être plus grandes. Mais ces différences sont peut-être trop petites pour l'observation.

Résumant, il suit de mes recherches que je n'ai point adopté la formule monomoléculaire, mais qu'au contraire, j'ai considéré la formule polymoléculaire comme la plus vraisemblable.

N° 99. — Sur les anhydrides d'acides bibasiques ; Réponse à M. Vøerman, par E. E. BLAISE.

Les remarques de M. Vøerman ne s'appliquent pas à un mémoire détaillé, mais à une note au procès-verbal, dans laquelle il est bien difficile de mettre exactement les choses au point. Cependant, d'après la lecture du mémoire détaillé de M. Vøerman, nous avons pensé que cet auteur considérerait les anhydrides des acides bibasiques à poids moléculaire élevé comme monomoléculaires. Il paraît que nous nous sommes trompés, et il se peut, en effet, que nous ne comprenions pas de la même manière les mots « normal » et « anormal », appliqués à un poids moléculaire. Nous nous ferons un plaisir de tenir compte de ce fait dans le mémoire détaillé que nous publierons ultérieurement. On reconnaîtra, cependant, d'après les extraits cités par M. Vøerman lui-même, (nous pourrions en citer d'autres) que le mieux qu'on puisse penser est qu'il n'a tiré de ses expériences aucune conclusion précise. Comme il n'a pas reconnu, en effet, l'erreur dans laquelle il tombait en prenant le phénol comme dissolvant cryoscopique, que peuvent signifier les extraits qu'il cite, sinon : à partir des acides de la série adipique, les anhydrides des acides bibasiques sont polymoléculaires, ... à moins qu'ils ne soient monomoléculaires ?

N° 100. — Transformation des cétones aromatiques en imides correspondantes ; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Dans un travail précédent (1), j'ai montré que les divers produits de réduction des oxyanthraquinones (alizarine, anthrapurpurine, flavopurpurine), traités à froid par l'ammoniaque, se transforment en imides correspondantes. La réaction est surtout rapide

(1) Sur les produits de réduction des oxyanthraquinones (*Bull. Soc. Chim.*, 1906, t. 35, p. 71).

et donne un produit presque pur avec les anthranols, préparés d'après la méthode de Roemer, c'est-à-dire en chauffant à l'ébullition les oxyanthraquinones avec de la poudre de zinc et de l'ammoniaque étendue, et en recevant la dissolution filtrée dans un acide dilué.

En poursuivant ce travail, je suis arrivé à transformer *directement* les oxyanthraquinones en imides : cette transformation se fait au moyen des sels ammoniacaux. J'avais d'abord opéré, en traitant les oxyanthraquinones par un sel ammoniacal en fusion. Celui qui fond le mieux et à une température suffisamment élevée (159°), sans se décomposer, est le sulfocyanate. Un mélange de 1 gr. d'alizarine sèche et de 5 gr. de sulfocyanate d'ammoniaque, fondu au bain de sable, brunit peu à peu, puis noircit. La réaction est terminée, quand une prise d'essai, mise dans l'eau chaude, y produit une coloration violette, soit au bout de 20 à 30 minutes environ.

La masse fondue, refroidie et reprise par l'eau, abandonne par filtration, suivie de lavages, un corps brun violacé, qui teint les mordants usuels sur coton, comme de l'alizarinimide impure, car le mordant de fer faible donne un violet grisâtre, au lieu d'un bleu presque franc. Le soufre du sulfocyanate, comme on le verra plus loin, doit entrer en réaction et modifier la constitution du produit.

La fusion de la tétraméthyldiamidobenzophénone avec le sulfocyanate d'ammoniaque donne facilement naissance à de l'*auramine*.

Avec les oxyanthraquinones, les résultats sont incomparablement meilleurs, et on obtient, comme avec les anthranols, un produit presque pur, si on les chauffe avec *un sel ammoniacal neutre d'acide organique et de la glycérine*, vers 200°. On peut employer le formiate, l'oxalate, le citrate, le tartrate d'ammoniaque, etc. On chauffe au bain de sable, dans une petite capsule en porcelaine à fond plat, vers 200° et pendant 20 à 30 minutes, en prenant soin de bien mélanger la masse, 3 décigr. d'alizarine sèche, 1 gr. d'un des sels indiqués et 4 gr. de glycérine. Après refroidissement, on reprend par l'eau, filtre et lave à l'eau froide le produit peu soluble. La teinture, dans ce cas, donne sur le mordant de fer faible, la même nuance bleue que l'alizarinimide pure. La nuance prune du mordant de chrome est aussi très caractéristique.

Le carbonate d'ammoniaque peut remplacer les sels ammoniacaux d'acides organiques, dans le cas des oxyanthraquinones, et semble même donner un produit encore plus pur. La dose de carbonate d'ammoniaque, à cause de la facile décomposition de ce

sel, doit être un peu forcée et s'élever à 1,5 gr. qu'on ajoute en deux ou trois fois, au mélange de 3 décigr. d'alizarine et de 4 gr. de glycérine.

La transformation de la tétraméthyldiamidobenzophénone en auramine, au moyen du carbonate d'ammoniaque, est très imparfaite : elle réussit par contre fort bien avec les sels ammoniacaux des acides organiques.

Si l'on introduit un peu de soufre ou de sulfure de sodium dans le mélange d'alizarine, de glycérine et de sel ammoniacal d'un acide organique, on n'arrive pas à l'alizarinimide pure, mais à un corps teignant, comme celui que donne l'alizarine avec le sulfo-cyanate d'ammoniaque fondu. Le rôle du soufre dans ce dernier cas semble donc bien démontré.

J'ai essayé aussi l'action des sels ammoniacaux d'acides organiques, en présence de glycérine, sur les jaunes d'alizarine A et C, qui sont des colorants cétoniques. Ils subissent une transformation, qui se manifeste par un changement dans la nuance des jaunes et des olives, qu'on obtient avec eux sur les mordants usuels ; de plus, la solution dans la soude des colorants modifiés ne reste pas jaune ou jaune orange, mais tourne au vert.

Ce procédé de transformation des cétones aromatiques en imides correspondantes semble donc pouvoir être considéré comme général.

En ce qui concerne plus spécialement les oxyanthraquinones, on dispose donc actuellement, pour effectuer leur transformation en imides, de 3 méthodes différentes :

1° Action, à chaud et sous pression, d'une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu sur les oxyanthraquinones (Farbenfabriken, d'Elberfeld).

2° Action, à froid, de l'ammoniaque étendue sur les anthra-nols.

3° Action, vers 200°, des sels ammoniacaux neutres des acides organiques, en présence de glycérine, sur les oxyanthraquinones.

N° 101. — Sur quelques composés séléniés ; par M. F. TABOURY.

Dans des communications antérieures, j'ai indiqué les résultats que j'ai obtenus en faisant réagir le soufre sur les composés organomagnésiens de M. Grignard.

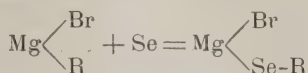
La réaction a lieu avec énergie dans les cas que j'ai étudiés (composés aromatiques). Le complexe formé donne, lorsqu'on le traite par les acides étendus, les thiols avec leurs disulfures ; par

les chlorures ou anhydrides d'acides, les éthers-sels des acides $R-COSH$; par les iodures alcooliques, des sulfures mixtes.

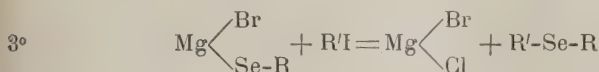
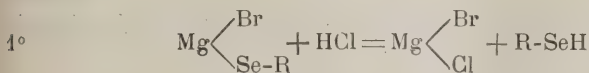
Il m'a paru intéressant d'étudier l'action du sélénium sur les organomagnésiens et de comparer les résultats obtenus avec ceux qui m'ont été fournis par le soufre.

De la même façon que pour ce dernier, le sélénium réagit avec une assez grande énergie sur les organomagnésiens et donne, lorsqu'on traite le complexe formé par les acides étendus, les sélénophénols avec leurs diséleniures; par les chlorures ou anhydrides d'acides, les éthers-sels des acides $RCOSeH$; par les iodures alcooliques, des sélénures mixtes.

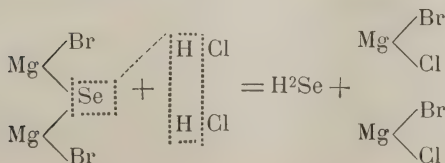
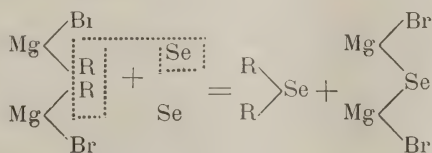
Théorie de la réaction :



C'est sur ce complexe $Mg \begin{array}{c} \swarrow Br \\ \searrow Se-R \end{array}$ qu'agissent les différents réactifs :



Dans le traitement par les acides étendus, le sélénophénol n'est pas le seul composé qui prend naissance. On recueille son produit d'oxydation, le diséliénure, et quelquefois du sélénure. En même temps, il y a dégagement notable de H^2Se . C'est ce qu'expliquent les deux équations suivantes :



Le mode opératoire est celui que j'ai indiqué (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 29, p. 761). Cependant, dans les dernières opérations que j'ai effectuées, afin d'éviter d'ouvrir et de refermer souvent le ballon dans lequel se fait la réaction (pour permettre l'introduction du sélénium par petites portions), j'ai mis ce dernier en suspension dans l'éther et j'ai fait tomber, goutte à goutte, dans ce mélange, l'organomagnésien. Le ballon était muni d'un réfrigérant ascendant vertical et d'un entonnoir à brome dans lequel on siphonnait l'organomagnésien préparé à part. Le col du ballon était d'un diamètre suffisant (3^{cm},5) pour permettre l'introduction des ailettes d'un agitateur dont la tige traversait le tube intérieur du réfrigérant. J'évitais ainsi la difficulté de faire un joint hermétique. L'organomagnésien introduit, je terminais l'opération en chauffant au bain-marie pendant une demi-heure. Après traitement par l'eau acidulée de HCl, le sélénophénol était enlevé en agitant avec de la potasse la solution étherée. Celle-ci, évaporée, laissait un résidu *solide* d'où, par des procédés appropriés, j'extrayais la diséléniure.

Cette méthode m'a permis de préparer les composés séléniés suivants :

Sélinophénol C^6H^5-SeH .

Le *sélinophénol* est un liquide incolore bouillant à 182°. Il a déjà été préparé par Krafft et Lyons (*D. ch. G.*, t. 27, p. 1761).

Diséléniure de phényle $C^6H^5-Se-Se-C^6H^5$.

Le *diséléniure de phényle* cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en aiguilles jaunes fusibles à 62°.

M. Chabrie et MM. Krafft et Lyons ont obtenu ce composé par une autre méthode.

Sélénonaphtol- α $C^{10}H^7-SeH$.

Le *sélénonaphtol- α* est un liquide qui ne peut distiller à la pression ordinaire sans se décomposer. Il y a alors dégagement de H^2Se . Il bout à 165°-167° sous la pression de 20 mm. Il est légèrement coloré en jaune.

Analyse. — Trouvé : Se, 37.95 et 38.66 — calculé pour $C^{10}H^7SeH$: Se, 38.46.

Diséléniure de naphthyle- α $C^{10}H^7-Se-Se-C^{10}H^7$.

Le *diséléniure de naphthyle- α* cristallise dans l'alcool en beaux prismes jaune orangé, fusibles à 87°-88°.

Analyse. — Trouvé : H, 3.7 et 4.1 ; C, 59.4 et 58.9 ; Se, 38.6 — calculé pour $C^{10}H^7-Se-Se-C^{10}H^7$: H, 3.38 ; C, 58.11 ; Se, 38.49.

Sélénure de benzyle et de naphthyle $\alpha-C^6H^5-CH^2-Se-C^{10}H^7$.

Le *sélénure de benzyle et de naphthyle* cristallise dans l'alcool en petits prismes blancs, fusibles à 68°-69°.

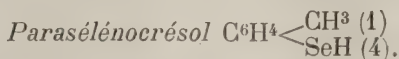
Analyse. — Trouvé : Se, 26.72 — calculé pour $C^6H^5-Se-C^{10}H^7$: Se, 26.84.

Poids moléculaire dans le benzène. — Trouvé : 293.9 — calculé : 298.

Picrate du sélénure de benzyle et de naphthyle.

Le *picrate* cristallise par refroidissement de sa solution étherée en un *feutrage* de belles aiguilles rouge orangé, très flexibles, fusibles à 118°.

Analyse. — Trouvé : Se, 14.23 et 14.64 — calculé : Se, 14.31.

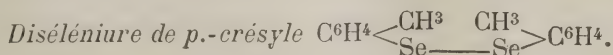


Le *p.-sélénocrésol* cristallise dans l'éther en fines lamelles blanches fusibles à 46°-47°.

Pour l'obtenir blanc, il faut, après l'avoir précipité de sa solution potassique, le dissoudre rapidement dans l'éther et évaporer dans le vide. A l'air, il s'oxyde, en effet, en se transformant en disélénure.

Analyse. — Trouvé : Se, 45.43 — calculé pour $C^6H^4 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{SeH} \end{array}$: Se, 46.51.

Poids moléculaire : cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 166.5 — calculé : 172.



Le *disélénure de p.-crésyle* cristallise dans l'alcool en petite aiguilles orangées fusibles à 47°.

Analyse. — Trouvé : H, 5.10 et 4.0 ; C, 48.68 et 48.95 ; Se, 46.56 et 46.52 — calculé pour $(C^6H^4 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{Se} \end{array})^2$: H, 4.09 ; C, 48.53 ; Se, 46.78.

Poids moléculaire : cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 327 — calculé : 342.

Séléniumure de benzyle et de p.-crésyle $C^6H^5-CH^2-Se-C^6H^4-CH^3$.

Le *séléniumure de benzyle et de p.-crésyle* cristallise dans l'alcool en belles lamelles blanches, onctueuses, fusibles à 32° - 33° .

Analyse. — Trouvé : H, 6.02 ; C, 64.23 ; Se, 30.05 — calculé pour $C^6H^5-CH^2-Se-C^6H^4-CH^3$: H, 5.34 ; C, 64.12 ; Se, 30.53.

Poids moléculaire : cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 251 — calculé : 262.

Sélénobenzoate de p.-crésyle $C^6H^5-CO-SeC^6H^4-CH^3$.

Le *sélénobenzoate de p.-crésyle* se présente, par cristallisation dans l'alcool, en prismes blancs fusibles à 71° - 72° . A la lumière, il se colore légèrement en rouge par mise en liberté de sélénium.

Analyse. — Trouvé : Se, 28.69 — calculé p. $C^6H^5-CO-Se-C^6H^4-CH^3$: Se, 28.98.

Poids moléculaire : cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 269 calculé : 276.

Parabromosélénophénol $C^6H^4 \begin{cases} Br (1) \\ SeH (4) \end{cases}$.

Le *p.-bromosélénophénol* cristallise dans l'éther en lamelles blanches fusibles vers 75 - 77° . Il s'oxyde très rapidement à l'air ; aussi n'ai-je pu déterminer son point de fusion que d'une façon approchée. Pour la même raison, je n'ai pu doser les éléments de ce composé que j'ai transformé en diséléniumure.

Séléniumure de diparadibromobenzène $BrC^6H^4-Se-C^6H^4-Br$.

Diséléniumure de diparadibromobenzène $BrC^6H^4-Se-Se-C^6H^4Br$.

On enlève, par entraînement à la vapeur d'eau, du dibromobenzène qui n'a pas réagi. Le résidu contient du séléniumure et du diséléniumure que je n'ai pu séparer par cristallisation fractionnée. Je suis arrivé à mon but en soumettant le produit brut à l'action de l'hydrogène naissant qui transforme le diséléniumure en sélénophénol et laisse le séléniumure inaltéré. La séparation est alors facile.

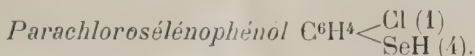
Le *séléniumure de diparadibromobenzène* cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 114° - 115° .

M. Chabrié (*A. ch.* (6), t. 20, p. 234) et MM. Krafft et Lyons (*D. ch. G.*, t. 27, p. 1764) l'ont préparé par d'autres procédés.

Analyse. — Trouvé : Br, 40.99 ; Se, 20.06 — calculé pour $BrC^6H^4Se-C^6H^4Br$: Br, 40.80 ; Se, 20.10.

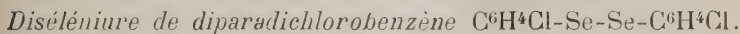
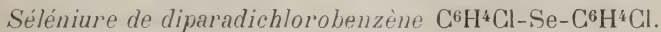
Le *disélénium de diparadibromobenzène*, obtenu par oxydation de la solution potassique du *p*.-bromosélénophénol, cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes fusibles à 107°-108°.

Analyse. — Trouvé : Br, 33.25 et 33.65 ; Se, 33.86 et 33.52 — calculé pour $(C^6H^4BrSe)^2$: Br, 33.80 ; Se, 33.81.



Le *p*.-chlorosélénophénol, dissous dans l'éther, cristallise, par évaporation dans le vide, en petites lamelles blanches fusibles aux environs de 55°.

Il s'oxyde très rapidement à l'air en se transformant en disélénium. Pour cette raison, je n'ai pas pu doser les éléments de ce composé et prendre son point de fusion exact.



Ces deux composés, qui prennent naissance simultanément, ont été séparés comme les dérivés bromés correspondants.

Le *sélénium de diparadichlorobenzène* se présente sous la forme de petits cristaux jaunes fusibles à 94°.

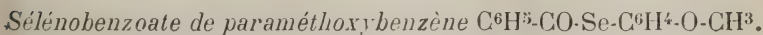
Il est identique à celui qui a été préparé par d'autres procédés par M. Chabrié et MM. Krafft et Lyons.

Analyse. — Trouvé : H, 3.26 ; C, 47.78 ; Cl, 22.94 ; Se, 26.28 et 26.32 — calculé pour $C^6H^4Cl-Se-C^6H^4Cl$: H, 2.64 ; C, 47.52 ; Cl, 23.43 ; Se, 26.05.

Le *disélénium de diparadichlorobenzène* cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes fusibles à 85°-86°.

Analyse. — Trouvé : H, 3.0 ; C, 37.87 ; Cl, 18.73 ; Se, 41.38 — calculé pour $(C^6H^4Cl-Se)^2$: H, 2.08 ; C, 37.59 ; Cl, 18.53 ; Se, 41.77.

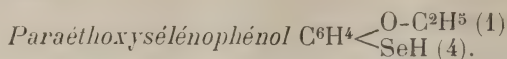
Poids moléculaire : cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 374 — calculé : 383.



Le *sélénobenzoate de p*.-méthoxybenzène se sépare de sa solution alcoolique sous forme de cristaux blancs fusibles à 97°.

Analyse. — Trouvé : H, 4.22 et 4.83 ; C, 57.27 et 57.03 ; Se, 27.57 — calculé pour $C^6H^5COSe-C^6H^4OCH^3$: H, 4.10 ; C, 57.53 ; Se, 27.39.

Poids moléculaire : cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 313 — calculé : 292.



Le *paraéthoxysélénophénol* est un liquide incolore bouillant à 156°-158° sous la pression de 24 mm. Il est plus dense que l'eau.

Analyse. — Trouvé : Se, 39.40 et 39.08 — calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{O}-\text{CH}^3 \\ \text{SeH} \end{matrix}$: Se, 39.60.

Diparadiéthoxydiséléniure de phényle



Le *diparadiéthoxydiséléniure de phényle* cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes, brillantes, fusibles à 65°.

Il s'obtient facilement en oxydant la solution potassique de p.-éthoxysélénophénol.

Analyse. — Trouvé : Se, 40.00 — calculé : 39.80.

Sélénobenzoate de p.-éthoxybenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-Se-C}^6\text{H}^4\text{-O-C}^2\text{H}^5$.

Le *sélénobenzoate de p.-éthoxybenzène*, après plusieurs cristallisations dans la ligroïne, se présente sous la forme d'aiguilles fusibles à 94°-95°.

Analyse. — Trouvé : H, 3.56 ; C, 56.58 ; Se, 25.33 — calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{COSeC}^6\text{H}^4\text{-OC}^2\text{H}^5$: H, 4.06 ; C, 56.25 ; Se, 24.68.

Poids moléculaire : cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 309 — calculé : 320.

Je me propose d'étudier l'action du *tellure* dans les mêmes conditions..

(Laboratoire de chimie, Université de Poitiers.)

N° 102. — Sur un chlorhydrate de cocaïne ancien et altéré ; par M. Pierre BRETEAU.

Ayant eu à examiner un chlorhydrate de cocaïne ancien (1891), manifestement altéré, j'ai, comme produits de décomposition, pu caractériser du benzoate de méthyle, de l'acide benzoïque libre et du chlorhydrate d'ecgonine.

On sait que la cocaïne est une base très fragile : précipitée de la solution aqueuse du chlorhydrate par les carbonates alcalins, elle ne tarde pas à se dédoubler. Aussi, dans ma recherche des

produits de dédoublement, ai-je pris soin d'éviter les traitements par l'eau.

Le chlorhydrate de cocaïne altéré a été lavé par de l'éther sec. L'éther a, après distillation, laissé quelques gouttes d'un liquide huileux contenant des aiguilles cristallines.

J'ai fait absorber le liquide par du papier-filtre, d'où il a été extrait par de l'éther sec. Après évaporation de l'éther, il reste comme résidu un liquide à odeur rappelant le salicylate de méthyle qui a, par saponification, donné de l'acide benzoïque, sans trace d'acide chlorhydrique.

Le produit liquide, odorant, contenu dans le chlorhydrate de cocaïne était du benzoate de méthyle, sans trace de chlorure de benzoyle, lequel aurait pu résulter du défaut de purification d'un chlorhydrate de cocaïne synthétique.

Les cristaux, provenant du résidu éthéré, ont été purifiés par dissolution dans une solution de soude faible, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisations dans l'eau, puis dans l'alcool. Après purification, ils fondent à $+121^{\circ}$, et présentent par ailleurs tous les caractères de l'acide benzoïque.

Le chlorhydrate de cocaïne, privé de benzoate de méthyle et d'acide benzoïque, a été dissous dans le chloroforme bouillant.

J'ai, en effet, reconnu, après de nombreux essais faits sans succès avec les autres dissolvants usuels, que le chloroforme dissout le chlorhydrate de cocaïne sans entraîner trace de chlorhydrate d'ecgonine, qui reste complètement insoluble.

La poudre cristalline, insoluble dans le chloroforme, a été purifiée par cristallisations dans l'alcool absolu. Les cristaux purifiés fondent à $+240^{\circ}$ en tube capillaire, sont solubles dans l'eau, et la solution aqueuse ne précipite pas par addition de carbonate de sodium, même à saturation. La base, soluble dans l'eau et les alcalis, ne passe pas dans l'éther. Ce sont les caractères de l'ecgonine (1). La solution aqueuse dévie à gauche le plan de la lumière polarisée.

Le résidu était donc constitué par du chlorhydrate d'ecgonine gauche.

De 7 gr. de chlorhydrate de cocaïne altéré, j'ai retiré 0^{gr},70 de chlorhydrate d'ecgonine.

Le chlorhydrate de cocaïne, en solution dans le chloroforme, a été précipité par additions convenables d'éther pour obtenir diffé-

(1) Je remercie M. Tirard, chimiste chez M. Roques, qui a bien voulu, avec sa grande compétence, confirmer cette caractérisation.

rentes fractions. Les divers produits de fractionnement ont été purifiés par cristallisations dans l'alcool absolu. Les premières portions ont donné des produits présentant tous les caractères du chlorhydrate de cocaïne pur : point de fusion : $+184^{\circ}$ - 186° ; $\alpha_D = -70^{\circ},3$; etc.

On sait que le chlorhydrate de cocaïne en solution aqueuse, neutre ou alcaline, se décompose en chlorhydrate de benzoylecgonine et alcool méthylique, et, en solution aqueuse acide, en chlorhydrate d'ecgonine, acide benzoïque et alcool méthylique.

Or, les chlorhydrates de cocaïne anciens, par suite de la structure lamellaire des cristaux, pouvaient retenir énergiquement une trace d'eau; c'est à cette trace d'eau que je rapporte l'altération observée dans ce chlorhydrate de cocaïne ancien, altération manifestée par le dédoublement en benzoate de méthyle et chlorhydrate d'ecgonine; l'acide benzoïque libre peut, en effet, être rapporté à la décomposition ultérieure du benzoate de méthyle, car le chlorhydrate de méthylecgonine ne paraît pas être présent dans le chlorhydrate de cocaïne examiné.

Je dois faire remarquer, en terminant, qu'actuellement le chlorhydrate de cocaïne officinal, sel anhydre, n'a plus la structure lamellaire et qu'on sait le purifier et le débarrasser de toute trace d'eau.

Il convient toutefois de conserver ce sel dans des flacons bien secs et à l'abri de l'humidité.

N° 103. — Action des aluns et des sels d'alumine sur la gélatine; par MM. A. L. LUMIÈRE et SEYEWETZ.

Les aluns possèdent, comme on le sait, la propriété de durcir la gélatine et d'élever la température de gélification de ses solutions aqueuses.

Ce phénomène ne paraît pas avoir encore été étudié d'une façon précise (1). On le considérerait jusqu'ici comme analogue à l'insolubilisation provoquée par les sels chromiques.

(1) Cette propriété paraît pouvoir être rapprochée de celle constatée dans la tannerie, sur les peaux traitées par l'alun ou le sulfate d'alumine (hongroyage).

Les travaux de Knepp et de Reinner (*Dingler's polytechn. journal*, 1886, p. 311 et 1872, p. 353); de Philippe (*Zeitsch. f. angewandte-Chemie*, 1877, p. 680). Voyez aussi « La Tannerie », par L. Meunier et Vaney, p. 413), ont conduit ces auteurs à émettre diverses hypothèses sur la composition des peaux ainsi traitées, mais sans qu'on puisse tirer de ces travaux des conclusions certaines.

Nous nous sommes proposé d'analyser cette question et d'étudier notamment les points suivants :

1° Influence de la nature des composés d'alumine employés pour élever la température de gélification des solutions de gélatine.

2° Influence des quantités de ces composés et de la concentration de la solution de gélatine sur le point de gélification.

3° et 4° Constitution et propriétés de la gélatine aluminée.

1. — Influence de la nature des composés d'alumine sur la température de gélification.

Indépendamment du sulfate d'alumine et des aluns de potasse et d'ammoniaque, dont les effets étaient déjà connus, nous avons étudié l'action exercée sur les solutions gélatineuses par les sels d'aluminium suivants :

Chlorure, bromure, nitrate.

Nous avons pu constater que tous ces sels déterminent sensiblement la même élévation du point de gélification pour la même proportion d'alumine (1).

Les mêmes effets peuvent d'ailleurs être provoqués bien qu'un peu plus faiblement, au moyen de l'alumine à l'état naissant obtenue par l'action au sein de la solution gélatineuse de quantités équimoléculaires d'ammoniaque et d'alun.

Les sels basiques résultant de l'exacte neutralisation de l'alun par l'ammoniaque, se comportent de la même manière que l'alun neutralisé.

Enfin, les aluminates alcalins n'exercent aucune influence sur la température de gélification.

(1) Le point de gélification des solutions de gélatine additionnée de sels d'alumine est plus difficile à apprécier que celui de ces solutions exemptes d'alumine. Ces dernières passent, en effet, de l'état liquide à l'état solide dans l'intervalle d'un degré environ, dès que la masse en se refroidissant, arrive à l'état pâteux, on se trouve dans le voisinage du point de gélification. En présence des sels d'alumine, au contraire, la solution reste pâteuse longtemps avant d'arriver à l'état solide ; la masse est déjà visqueuse dans certains cas, quand sa température est éloignée de 15°, point de gélification. En outre, la viscosité varie avec les sels d'alumine employés et elle augmente au fur et à mesure qu'on se rapproche de ce point. Nous considérons que la gélification est obtenue lorsqu'on agitant le mélange avec le thermomètre et retirant celui-ci verticalement, la petite quantité de mélange adhérent au thermomètre y reste solidifiée sans s'écouler.

II. — *Influence de la quantité des composés d'alumine sur la gélification.*

En opérant avec des solutions de gélatine à 7.5 0/0, nous avons constaté que de très faibles proportions d'alun ou de sels d'alumine élèvent déjà sensiblement la température de gélification.

Cette température monte d'un degré avec 0^{gr},107 d'alumine pour 100 gr. de gélatine. Au fur et à mesure que l'on augmente la proportion des composés aluminiques, on constate que le point de gélification s'élève et cela jusqu'à une teneur correspondant approximativement à 0^{gr},64 d'alumine pour 100 gr. de gélatine : la température de gélification s'est alors accrue de 6° environ. Cet effet maximum résulte donc de l'introduction des poids suivants des divers composés d'alumine dans 100 gr.

(Poids qui correspondent à 0,64 d'alumine) :

6 gr. d'alun de potasse	$\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 + \text{SO}^4\text{K}^2 + 24\text{Aq}$
5 ^{gr} ,6 d'alun d'ammoniaque.....	$\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 + \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 + 24\text{Aq}$
4 ^{gr} ,2 de sulfate d'aluminium.....	$\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 + 18\text{Aq}$
1 ^{gr} ,6 de chlorure d'aluminium anhydre	Al^2Cl^6
4 ^{gr} ,3 de nitrate d'aluminium.....	$\text{Al}^2(\text{NO}^3)^6 + 15\text{Aq}$

Si l'on dépasse ces poids, l'effet de l'alunage n'est pas augmenté.

Lorsqu'on fait varier la teneur en gélatine, on constate que l'élévation maximum du point de gélification varie également. Elle est de 7° pour une solution de gélatine à 12 0/0 et de 3°,5, lorsque le titré de gélatine descend à 5 0/0. Quelle que soit la concentration de la solution gélatineuse, ce sont toujours les mêmes poids d'alun qui produisent l'effet maximum (soit 6 gr. d'alun de potasse, c'est-à-dire 0^{gr},64 d'alumine pour 100 gr. de gélatine).

III. — *Composition de la gélatine modifiée par les sels d'alumine.*

Si l'on coule en couche mince, sur une plaque de verre, une solution de gélatine additionnée d'alun, et qu'on lave cette couche gélatinée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus trace d'acide sulfurique, on constate que l'alun a été dissocié, l'acide sulfurique et la potasse totalement éliminés, et l'analyse montre que seule l'alumine a été fixée.

Lorsqu'on plonge des feuilles de gélatine sèches dans une solution de sulfate d'alumine à un titre déterminé, on remarque que la

solution s'appauvrit et que la gélatine fixe par conséquent le sel d'alumine.

En dosant dans cette solution l'alumine et l'acide sulfurique avant et après l'immersion des feuilles de gélatine, on peut constater que le rapport des poids de ces substances reste à peu près constant.

La gélatine immergée semble donc fixer tout d'abord, composé d'alumine à l'état de $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3$ que le traitement par l'eau dissocie, l'alumine restant alors seule retenue par la gélatine.

Il convenait de rechercher si la gélatine aluminée doit être considérée comme une véritable combinaison chimique. A cet effet, une solution de gélatine à 7,5 0/0 a été divisée en parties égales dans lesquelles on a ajouté des quantités croissantes d'alun.

Ces mélanges coulés sur plaques de verre ont été séchés, puis soumis à un lavage prolongé à l'eau courante.

La couche détachée des plaques de verre a été lavée de nouveau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus trace d'alumine, ni d'acide sulfurique. Ces produits ont été ensuite déshydratés par lavage à l'alcool, desséchés, pulvérisés et analysés.

Voici les résultats de ces dosages:

N ^{os} des essais.	Quantité d'alun introduit dans 1 litre de gélatine à 7,5 0/0.	Gr. d'alumine introduite dans 100 gr. de gélatine.	Gr. d'alumine fixée par 100 gr. de gélatine (après lavage). Résultats moyens de plusieurs analyses.	Quantité d'acide sulfurique retenu par 100 gr. de gélatine.	Cendres totales pour 100 gr. de gélatine.
1	néant-témoin	néant	néant	néant	0,5
2	1,85	0,23	0,47	—	0,906
3	4,75	0,59	2,09	—	2,7
4	0,5	1,18	2,6	—	3,25
5	19	2,36	2,9	—	3,3
6	25 (1)	3,1	3	—	3,5
7	38	4,75	3,60	—	4,18
8	75	9,4	3,56	—	4,03

Ces dosages montrent que la quantité d'alumine retenue par la gélatine, augmente avec le poids d'alun qui a été employé jusqu'à ce que la gélatine ait fixé 3,6 0/0 d'alumine; à partir de cette teneur, et quelle que soit la proportion d'alun utilisée, le poids d'alumine contenu dans la gélatine reste constant.

(1) Dans les essais 1, 2, 3, 4 et 5, il s'élimine de la gélatine dans les lavages, ce qui explique l'augmentation de la teneur en alumine, par rapport à la teneur initiale.

Il semble que l'on se trouve dans ce cas en présence d'une véritable combinaison.

Il est à remarquer que l'élévation maximum du point de gélification de la gélatine aluminée et qui est obtenue lorsque cette gélatine renferme 0,6 0/0 d'alumine, ne correspond pas à la fixation maximum de cette substance.

IV. — *Propriétés de la gélatine aluminée.*

La gélatine aluminée ayant fixé le maximum d'alumine, c'est-à-dire 3,6 0/0, se présente sous le même aspect que la gélatine ordinaire ; mais se gonfle plus lentement que cette dernière dans l'eau froide.

Les acides très étendus ne semblent pas avoir d'action sur la gélatine aluminée à la température ordinaire ; mais ils la dissocient dès qu'ils atteignent une certaine concentration.

Les alcalis caustiques et l'ammoniaque, même en faible proportion, paraissent détruire la combinaison en ramenant la gélatine à son état primitif.

Les carbonates alcalins jouissent de la même propriété que les alcalis caustiques, mais agissent cependant moins énergiquement.

Conclusions.

L'étude précédente nous a conduit aux conclusions suivantes :

1° Les divers sels d'alumine et l'alumine naissante possèdent comme l'alun, la propriété d'élever le point de gélification des solutions de gélatine. Cette propriété paraît uniquement due à l'action de l'alumine, les mêmes résultats étant obtenus avec des quantités très différentes des divers sels, pourvu qu'ils renferment le même poids d'alumine.

2° De tous les sels d'alumine, l'alun produit à poids égal la plus faible élévation de température du point de gélification, par suite de sa faible teneur en alumine ; le chlorure d'aluminium anhydre, au contraire, produit à poids égal, pour la raison inverse, l'élévation maxima.

3° La température de gélification des solutions de gélatine croît proportionnellement à la quantité d'alumine qu'on leur ajoute, jusqu'à une teneur correspondant à environ 0.64 d'alumine pour 100 gr. de gélatine, quel que soit le sel d'alumine employé. Au dessus de cette quantité, la température de gélification reste stationnaire, puis décroît.

4° L'élévation de la température de gélification varie aussi suivant la concentration de la solution de gélatine.

5° La gélatine paraît fixer une quantité maximum d'environ 3.6 d'alumine pour 100 gr. de gélatine et abandonne à l'eau les acides ou les sels qui sont combinés à cette base. Elle semble former ainsi avec l'alumine un composé défini.

N° 104. — Sur la présence de la formaldéhyde dans les produits de caramélisation. Explication de quelques faits qui en découlent; par M. A. TRILLAT.

Dans une précédente communication (1), j'ai indiqué que l'aldéhyde méthylque se formait dans la combustion incomplète d'un grand nombre de substances et spécialement dans celle du sucre et en général des matières riches en saccharose et en hydrates de carbone (2).

La pensée m'est venue que dans le cas de la caramélisation du sucre, les aldéhydes dégagées au cours du chauffage et que j'ai pu évaluer dans quelques circonstances n'en représentaient qu'une fraction et qu'une partie de celles-ci devaient rester à l'état combiné ou à l'état polymérisé dans le résidu, c'est-à-dire dans le caramel. On sait en effet, avec quelle facilité les aldéhydes, sous l'influence de la chaleur se transforment en acétals ou se résinifient. La présence de semblables dérivés dans le résidu de la caramélisation serait donc une conséquence de la formation de ces aldéhydes. Cette thèse est d'autant plus admissible que l'on peut arriver à transformer l'aldéhyde méthylque par chauffage prolongé en présence de certains oxydes métalliques en une substance brune, présentant par son odeur et son aspect une grande analogie avec le caramel retiré du sucre.

En attendant les résultats de cette étude qui envisagée à ce point de vue spécial éclairerait d'un jour nouveau le phénomène complexe de la caramélisation (3).

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1905, p. 383.

(2) On trouvera dans le *Bulletin des renseignements agricoles* (novembre 1905), le résultat des essais de désinfection faits au moyen de fumées riches en aldéhyde formique. Voir aussi une étude historique sur les anciens procédés de fumigation utilisés comme moyens de défense contre la peste, et qui démontre que les anciens avaient non seulement utilisé l'aldéhyde formique mais s'étaient placés dans les conditions les plus favorables pour sa production en confectionnant certains appareils destinés à brûler les substances organiques. (*Annales de l'Institut Pasteur*, décembre 1905.)

(3) *Ann. Chim. Phys.*, t. 67, p. 172 et t. 65, p. 190 et 496; *Comptes rendus* t. 14, p. 590.

Je veux me borner dans cette note à appeler l'attention sur la présence de l'aldéhyde formique, non encore combinée, que l'on trouve dans les résidus de la caramélisation et sur quelques interprétations qui en découlent.

I. — Le sucre chauffé à 125° dégage déjà des traces de formaldéhyde décelables après quelques heures au papier de rosaniline neutre. A 150° le dégagement devient plus abondant et peut être constaté plus rapidement, par une brusque élévation de température il est instantané.

J'ai analysé les gaz qui se dégagent du sucre chauffé jusqu'à 200°. Ces analyses souvent répétées ont permis de caractériser spécialement les corps suivants : 1° l'aldéhyde formique (de 0,2 à 5,7 0/0 (1)); 2° l'aldéhyde acétique; 3° l'aldéhyde benzoïque (de 0,5 à 1,4 0/0); 4° l'acétone (de 0,1 à 5 0/0); 5° l'alcool méthylique; 6° l'acide acétique (de 1 à 3 0/0) et des dérivés phénoliques (de 1 à 3 0/0).

On retrouve dans le résidu du sucre chauffé des quantités plus ou moins notables de formaldéhyde polymérisée; à l'état de trioxyméthylène probablement. La proportion d'aldéhyde qui reste augmente avec le degré de caramélisation.

Le tableau suivant donne les résultats observés sur du sucre de canne chauffé progressivement de 125° à 200°. Ils se rapportent à 100 du caramel.

Essais.	Température de caramélisation.	Formaldéhyde restant dans le résidu.	Formaldéhyde dégagée.
I	125°	traces	»
II	150°	0 ^{gr} , 090 0/0	0 ^{gr} , 300
III	150-180°	0,135	1,100
IV	180-200°	0,270	2,200

II. — Il était tout indiqué d'expérimenter les caramels de commerce utilisés couramment dans l'alimentation, soit comme condiment, soit comme colorant. Sur 5 échantillons prélevés à diverses sources, 3 contenaient des doses appréciables d'aldéhyde formique.

Prélèvements.	Doses d'aldéhyde trouvées.
I et II	Néant
III	30 milligr.
IV	45 —
V	325 —

(1) Les rendements en formaldéhyde sont extrêmement variables selon les températures, le mode de chauffage, la nature des parois, la pureté du sucre. Ces différences sont dues, comme vient de le démontrer M. Schade à des actions catalytiques (*Münchener Medizin. Woch.*, 1905, p. 1088).

Ces résultats ont été vérifiés par M. Rougelet-Delâtre qui a trouvé de son côté de l'aldéhyde formique en quantités pondérables dans deux échantillons de caramel du commerce.

III. — La conclusion à tirer de ces résultats, c'est que le caramel ou le sucre ayant subi un commencement de caramélisation contient une portion plus ou moins considérable de formaldéhyde qui peut influencer ses propriétés originelles.

Le sucre caramélisé à 150° perd une partie de ses propriétés fermentescibles. J'en ai fait la preuve expérimentale, soit en soumettant à l'action de la levure des solutions de sucre caramélisé, soit en additionnant directement la solution de sucre par du caramel préparé à part.

Expérience. — Dans une série de flacons de 250 cc. on a réparti 100 cc. de solution de sucre à 10 0/0, additionné d'une petite quantité de maltopeptone. Après stérilisation les flacons ont étéensemencés par la levure de vin et exposés à la même température. La diminution du poids de l'alcool formé est déjà très nette après 4 jours comme l'indique le tableau suivant :

	Doses de caramel.	Alcool en poids. gr
I.....	0	0,80
II.....	0	0,80
III.....	0,5 0/0	0,70
IV.....	1	0,75
V.....	2	0,50
VI.....	6	0,20
VII.....	15	0,00

La présence du caramel dans le sucre ou ce qui revient au même, la caramélisation du sucre ralentit par conséquent la fermentation. Au point de vue pratique, on voit intervenir dans l'industrie le rôle de la formaldéhyde dans la destruction du sucre provoquée accidentellement par un trop grand surchauffage au contact des parois métalliques, ce qui a pour effet, comme MM. Mollenda et Pellet viennent de le constater (1), de faire varier les propriétés réductrices et fermentescibles des masses cuites.

La présence de l'aldéhyde formique dans le saccharose ayant subi l'action de la chaleur donne en outre la raison d'un fait jusqu'alors inexpliqué.

Dans les sucreries de cannes, il arrive assez fréquemment que

(1) *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie*, 1905, p. 758.

celles-ci sont incendiées, d'après M. Riffard (4) qui a signalé ce cas, ces cannes chauffées fermentent très difficilement. La présence de l'aldéhyde formique dans ces cannes donne une explication acceptable de l'observation de M. Riffard.

IV. — Le caramel, ce qui était à prévoir, jouit de propriétés antiseptiques. Pour en avoir une notion, j'ai déterminé selon la technique opératoire habituelle, le pouvoir infertilisant et microbicide d'un caramel provenant de 20 gr. de sucre chauffé 1 minute à 200°. La dose de 6/100 a infertilisé les bouillonsensemencés par le *bactérium coli commune* et les bactéries des eaux d'égout. Au point de vue microbicide, ces mêmes germes mis en contact avec une solution de caramel au 1/10 ont été tués après un contact de 14 heures.

L'urine fraîche additionnée de caramel à doses suffisantes ne se putréfie plus.

Le lait étant sujet à se caraméliser accidentellement, j'ai cherché à me rendre compte de l'action exercée par le caramel sur la fermentation lactique, l'empressurage et la digestibilité du lait. Des échantillons de lait ont reçu des doses croissantes de sucre caramélisé 2 minutes à 180° etensemencées par le ferment lactique.

Les laits examinés après 5 jours ont donné les résultats suivants (le lait employé marquait 1^{er},9 d'acidité lactique) :

	Doses de caramel.	Acidité 0/00 en acide lactique.
Témoins.....	0	8 ^{gr} ,00 (caillé)
II.....	0,5	8,00 (caillé)
III.....	2	7,20 (commence à cailler)
IV.....	4	4,65 (limpide)
V.....	6	2,85 (limpide)
VI.....	10	2,15 (limpide)

Par contre, l'action retardatrice du caramel ne s'est pas manifestée ni sur l'empressurage du lait, ni sur sa digestibilité artificielle par le suc gastrique ou pancréatique.

V. — Etant données les doses auxquelles il est d'usage de mélanger le caramel aux aliments, la proportion d'aldéhyde formique introduite dans l'organisme par leur ingestion est excessivement faible et probablement négligeable dans la plupart des cas. Toutefois la caramélisation étant une opération très répandue

(4) *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie*, 1905, p. 888.

dans l'industrie et dans les ménages, ces notions étaient utiles à connaître au point de vue de l'hygiène alimentaire.

La présence de l'aldéhyde formique dont l'usage est interdit par la loi était surtout utile à signaler aux experts qui pourront accidentellement la rencontrer dans certaines substances alimentaires.

N° 105. — Les fluorures et l'oxyhémoglobine ; par MM. A. VILA et M. PIETTRE.

I. — Sous ce même titre, le *Bulletin* a publié un court mémoire où nous pensons avoir démontré expérimentalement qu'il n'y a pas de combinaison, dans le sens qu'on accorde à la définition chimique de ce mot, quand on met en présence du fluorure de sodium et de l'oxyhémoglobine, puisque, par un simple changement d'état, on peut séparer, du mélange dissous, la matière colorante cristallisée exempte de fluorures.

On ne peut, pour justifier l'opinion contraire, invoquer certaines combinaisons instables qui nécessitent, pour être observées, la présence en excès d'un des termes de la réaction, car nous avons, depuis longtemps, fait remarquer que des traces de fluorures suffisaient pour donner la marque optique signalée par nous le 6 février 1905 ; MM. Ville et Derrien (13 mars 1905), ne tenant pas compte du caractère de mobilité que nous attachions au phénomène produit sur le spectre de la matière colorante du sang par l'action des fluorures, virent dans ce fait une démonstration de la méthémoglobine et, en même temps, la preuve du fluorure de méthémoglobine.

Nous n'avons trouvé aucun fait nouveau pour confirmer cette manière de voir dans la thèse récente de M. Derrien *sur la méthémoglobine*. Notre interprétation est amplement discutée dans cette étude ; l'auteur avertit que la partie *originale* est constituée par l'*exposé* des recherches de l'action du fluorure de sodium sur la matière colorante du sang et la *critique* de nos expériences. La partie recherche n'apportant aucune conclusion nouvelle, il reste seulement l'objectif critique et des hypothèses sur la constitution de la méthémoglobine qui, à elles seules, justifient le caractère d'originalité de cette étude.

La méthémoglobine n'est pas encore définie avec la rigueur expérimentale qu'on s'accorde à fournir aux composés chimiques, et ce n'est rien moins qu'une assertion gratuite de notre part, car il nous a été impossible de faire cristalliser des solutions de sang laqué, auxquelles on avait ajouté du ferricyanure de potassium ou du

nitrite de soude, pour qu'elles présentent avec intensité la réaction spectroscopique dite de la méthémoglobine. Cependant, rien ne nous est plus aisé que de préparer de grosses quantités du corps cristallisé rouge rubis que nous appelons oxyhémoglobine.

En outre, il est facile de constater qu'en partant du sang, un grand nombre d'agents physiques, chimiques, biologiques, n'ayant entre eux aucun rapport, peuvent provoquer le spectre que nous observons immédiatement dans l'oxyhémoglobine cristallisée.

Nous n'avons donc pas cru nécessaire d'expliquer l'action spéciale que possède toute une série de composés fluorés sur le spectre du sang par l'existence d'une combinaison chimique, à découvrir, puisque nous avons montré qu'on peut séparer par simple cristallisation le fluor révélé au spectre d'absorption.

Toujours dans cette même thèse et à propos de la bande d'absorption qu'on voit dans le rouge, M. Derrien nous fait soutenir qu'il suffit, pour conférer une propriété spectrale nouvelle à une matière colorante, de l'observer à travers un tube long. Il ressort cependant clairement de notre note que c'est la matière et non la dimension sous laquelle elle est observée qui produit le phénomène. D'ailleurs, tous ceux qui ont quelque habitude de ces observations savent fort bien que l'étude en est facilitée par l'emploi de grandes épaisseurs, qui permettent de distinguer et de dédoubler, dans des plages d'absorption confuses des bandes difficiles à remarquer sans l'emploi de ce procédé.

Tout en attribuant à l'oxyhémoglobine la bande que l'on voit dans le rouge du spectre d'absorption de la matière colorante du sang, nous n'avons pas écrit que cette bande était *nouvelle*, nous avons simplement annoncé que la bande $\lambda = 634$ n'était pas définie dans les conditions de nos observations.

Enfin, pour répondre à la conclusion : qu'en dehors du globule rouge et au-dessus de 0° , l'oxyhémoglobine est toujours mêlée de plus ou moins de méthémoglobine, nous ajouterons qu'en partant du sang frais de cobaye et en faisant rapidement toutes les opérations à la glacière, on obtient de l'oxyhémoglobine cristallisée qui, ainsi préparée, ne doit pas contenir de méthémoglobine, aucun agent méthémoglobinisant n'étant intervenu ; cependant, dissoute dans l'eau, elle présente immédiatement la bande $\lambda = 634$, que nous persistons croire appartenir au spectre de l'oxyhémoglobine cristallisée. De plus et contrairement à l'opinion de M. Derrien, cette solution, quoique maintenue à 0° , obéit immédiatement à la réaction des fluorures quand on y ajoute une trace de fluorure de sodium.

Bien qu'il ne soit pas facile de faire ces observations avec de faibles épaisseurs, elles n'en existent pas moins et il n'y a pas de raison de négliger ce qu'une technique plus perfectionnée nous a permis de constater.

II. — Nous avons montré, avec l'aide du spectroscopie, que l'action du fluorure de sodium sur les solutions d'oxyhémoglobine était bien un phénomène de transport et d'équilibre et non un simple effet statique; nous avons également déterminé la sensibilité de cette réaction. Il était donc élémentaire d'en trouver l'application et de s'en servir pour la recherche du fluor (1).

Il a été indiqué qu'en solution légèrement acétique (une goutte dans 50 cmc. de liqueur) et sous une épaisseur de 20 cm. (tube d'Etard), les solutions d'oxyhémoglobine peuvent déceler 1/200,000 de NaF par suite du *transport* à $\lambda = 612$ de la bande $\lambda = 634$ du spectre d'absorption de l'oxyhémoglobine.

Nous ajouterons qu'un certain nombre de fluorures pratiquement insolubles dans l'eau, préparés spécialement à l'état pur par l'obligeance de notre ami M. Moniotte, tels que BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 , MnF_2 , mis en suspension dans l'eau distillée, laissent cependant dissoudre suffisamment de matière pour qu'en introduisant une à deux gouttes de solution d'oxyhémoglobine le spectre avec déviation de la bande rouge, caractéristique des fluorures, se produise très nettement.

De même, en lavant avec de l'eau distillée la poussière d'un certain nombre de minéraux fluorifères peu solubles ou réputés insolubles tels que des cryolithes, des fluorines, une topaze, nous avons obtenu une série d'eaux de lavage qui, au contact de l'oxyhémoglobine, montrèrent nettement la caractéristique optique de transport des composés fluorés.

Nous n'avons pas cru qu'il était bon de généraliser immédiatement cette méthode de recherche pour les raisons qui vont suivre, car il existe un cas se présentant fréquemment d'ailleurs où ce phénomène ne se produit pas.

Nous avons remarqué, en effet, que des minéraux fluorifères contenant parfois jusqu'à 10 0/0 de fluor, auxquels on avait fait subir le même traitement, ne donnaient aucun signe à l'observation spectroscopique. Ce fait a été observé avec l'apatite, l'amblygonite, des émeraudes, des tourmalines.

Une autre catégorie de substances fluorées et des plus importantes au point de vue du sujet qui nous occupe ne donnèrent éga-

(1) Voir ce *Bulletin*, 3^e série, t. 33, p. 573, 1905.

lement que des résultats négatifs : nous voulons parler de différentes parties minéralisées constituant la charpente, les modes de défense, la dentition des êtres.

Des dents de chien, des os de bœuf calcinés nous donnèrent des cendres qui, malgré un contact prolongé à l'eau pure ou légèrement acidulée par l'acide acétique, ne laissèrent dissoudre que des substances ne provoquant aucun changement dans le spectre de l'oxyhémoglobine.

Il y avait évidemment dans cette série d'expériences une cause empêchante et nous pensons que la présence de phosphates n'est pas étrangère à ces résultats négatifs.

Il est facile de contrôler que certains phosphates et en particulier les phosphates de chaux retiennent les fluorures sous une forme particulièrement insoluble et dont la solution n'imprime aucune modification au spectre qui nous intéresse.

Avec du phosphate monocalcique en solution à 1/1000, on empêche 0^{sr},005 de NaF de produire son action habituelle dans 50 cmc. de liqueur, quoique la même quantité de sel fluoré ne soit nullement gênée au point de vue de la bande $\lambda = 612$ par l'introduction des quantités correspondantes d'acide phosphorique ou de chlorure de calcium.

Cette méthode si délicate pourra devenir d'une application précieuse dans certains cas particuliers. Mais il serait prématuré de l'utiliser, surtout en matière d'expertise légale, à la recherche du fluor ; car nous venons de voir que de petites quantités de phosphates peuvent diminuer notablement la sensibilité de cette réaction dans le cas d'un sel soluble comme le NaF, et quelquefois la masquer complètement comme dans les os, par suite de la présence de fluophosphates.

N° 106. — Contribution à l'étude des matières albuminoïdes solubles du lait ; par MM. LINDET et L. AMMANN.

La présence de l'albumine dans le lait, admise par Doyère et Poggiale, par Bouchardat et Quévenne, par Hoppe Seyler, par Zahn, par Béchamp, etc., a été contestée par Duclaux : d'après lui, la matière albuminoïde du sérum n'est autre chose que de la caséine à l'état soluble. Plus tard, Sebelien a extrait du lait une albumine qui diffère nettement de la caséine par son pouvoir rotatoire ($\alpha_D = -30^\circ$ à -37°).

Le pouvoir rotatoire que possède, dans le sérum de lait filtré, l'ensemble des matières albuminoïdes, étant environ deux fois plus

élevé que le pouvoir rotatoire attribué à l'albumine, il est impossible d'admettre que celle-ci soit la seule matière albuminoïde soluble du lait, et nous nous proposons de montrer, au cours de ce travail, et en nous basant sur leurs pouvoirs rotatoires, que l'albumine et la caséine coexistent dans le sérum du lait, et que la forme soluble prise par celle-ci est due à son union avec le phosphate de chaux; c'est ce composé de phosphate de chaux et de caséine que nous allons étudier, avant d'en rechercher la présence dans le lait.

I. Hammarsten, a constaté, qu'une solution de caséinate de chaux peut être saturée exactement par l'acide phosphorique étendu sans qu'il y ait précipitation, comme si la caséine et le phosphate de chaux se dissolvaient réciproquement. En réalité, c'est le caséinate de chaux qui dissout le phosphate; car l'on ne saurait faire la réaction en sens inverse; la saturation par l'eau de chaux d'une solution de caséine dans l'acide phosphorique, précipite la caséine et le phosphate de chaux, et la dissolution du phosphate de chaux, fraîchement précipité, par de la caséine, ne se fait qu'en présence d'un excès de chaux, et même d'eau ordinaire.

On peut recharger un lait en phosphate de chaux, fraîchement précipité, et obtenir, par filtration sur du kaolin, un sérum légèrement plus riche à la fois en caséine soluble et en phosphate de chaux.

Le composé, signalé par Hammarsten, doit, dans ces conditions, être considéré comme du phospho-caséinate de chaux.

Le pouvoir rotatoire du composé ainsi obtenu montre également que l'on se trouve en présence d'un caséinate.

La solution de caséinate de chaux saturée par l'acide phosphorique est toujours, même après filtration sur kaolin, trop opalescente pour pouvoir être polarisée. Mais si on la traite par de la présure, elle caille partiellement, comme d'ailleurs Hammarsten l'a montré, abandonnant, d'une part, un coagulum, qui représente de 12,3 à 16,2 0/0 de la matière albuminoïde totale, et d'autre part, un sérum, parfaitement limpide, dans lequel le pouvoir rotatoire de la caséine, déduit de sa précipitation par le sulfate de mercure, et de la polarisation des liquides, avant et après précipitation, s'est montré de $\alpha_D = -116^\circ 2$.

Evidemment, ce pouvoir rotatoire est bien supérieur à celui de la caséine, pris en solution dans les sels ($\alpha_D = -80^\circ$, d'après Hoppe-Seyler), ou dans les acides $\alpha_D = -87^\circ$, dans HCl, d'après Hoppe-Seyler, $\alpha_D = -86^\circ 4$, dans $C^2H^4O^2$, d'après Béchamp, ou $-90^\circ 5$, d'après nous, $\alpha_D = -99^\circ 4$, dans PO^4H^3 , d'après nous).

Mais c'est précisément le pouvoir rotatoire que possède la caséine dissoute dans les alcalis ($\alpha_D = -117^{\circ}5, -118^{\circ}, -120^{\circ}6$, dans le Na_2CO_3 , d'après Béchamp, $\alpha_D = -116^{\circ}5, -116^{\circ}9, -118^{\circ}$, dans NaOH , d'après nous, et $\alpha_D = -116^{\circ}0$, dans l'eau de chaux, d'après nous); et cela nous confirme dans l'idée que le composé d'Hammarsten est bien un caséinate.

Nous avons recherché ce phosphocaséinate dans le lait et nous l'avons rencontré précisément dans le résidu visqueux et plastique, qui se colle aux parois des bols d'écrémeuses centrifuges et que l'on connaît sous le nom de « boues d'écrémeuses ».

Reprises par l'eau, ces boues donnent une solution claire, qui précipite très incomplètement par l'acide acétique, et se coagule par la chaleur, qui présente par conséquent une partie des réactions de l'albumine; le coagulum commence à se former vers 30° , et s'accroît jusqu'à l'ébullition; le précipité se redissout par refroidissement d'autant plus complètement que la température de coagulation a été moins élevée; le coagulum entraîne 6,5 à 7 0/0 de phosphate de chaux.

Mais la matière albuminoïde, contenue dans la solution, diffère nettement de l'albumine par son pouvoir rotatoire qui a été trouvé de $-119^{\circ}4$, et $-119^{\circ}5$, c'est-à-dire sensiblement égal à celui que les solutions précédentes ont fourni.

La matière albuminoïde des boues, coagulée par la chaleur, et supposée débarrassée de sa matière minérale, offre la composition élémentaire de la caséine.

Elle se dissout dans les alcalis, les acides et les sels; l'addition d'une quantité excessive de sels la précipite de ses solutions moyennement concentrées; la dialyse de ses solutions salines laisse précipiter le phosphocaséinate de chaux moins soluble.

Nous reviendrons plus tard sur la composition de ces boues d'écrémeuses et sur le mécanisme de leur formation: Il suffit de faire remarquer ici que la présence du phosphocaséinate de chaux dans ces produits implique que la caséine y est, en ce même état, dans le lait naturel, puisque celui-ci n'a été soumis jusque-là qu'à des manipulations mécaniques.

Nous pouvons donner une nouvelle preuve de cette conclusion en soumettant à la présure le sérum d'un lait filtré sur kaolin; celui-ci renferme une partie colloïdale qui a traversé le filtre (14 à 23 0/0 de la matière albuminoïde totale), et c'est sur cette partie colloïdale seule que la présure se porte, ne modifiant en rien la partie soluble. Si on a eu soin de prendre, par les procédés qui ont été indiqués ci-dessus, le pouvoir rotatoire des matières

albuminoïdes contenues dans le sérum filtré, puis dans le même sérum emprésuré et filtré, on peut calculer quel aurait été le pouvoir rotatoire de la partie caillée. Or, on trouve $\alpha_D = -124.1$, c'est-à-dire, à quelques degrés près, le pouvoir rotatoire que le phosphocaseinate de chaux présente dans les boues.

De même, si on compare les pouvoirs rotatoires des matières albuminoïdes contenues dans un sérum de lait filtré sur kaolin, et dans le sérum du même lait, préalablement emprésuré et filtré, on constate que celui-ci renferme moins de matières albuminoïdes (14,1 0/0) que celui-là et que le pouvoir rotatoire de ce qui a été caillé en même temps que la grosse masse du lait, est également de $\alpha_D = -121.6$.

Nous avons fait le même raisonnement en présence de sérums de lait partiellement caillés par les sels, par l'alcool, par l'acide acétique, et nous avons constaté que la matière albuminoïde retenue par le filtre, et qui aurait passé dans le sérum d'un lait témoin, simplement filtré, possédait un pouvoir rotatoire très voisin, (-121.6 avec NaCl, -112.6 avec CaCl_2 , -124.9 avec l'alcool, -114.2 , avec l'acide acétique).

Le lait renferme donc bien du phospho-caseinate de chaux.

II. Si on laisse de côté les lactoglobulines, dont l'existence, surtout à l'état soluble, est loin d'être démontrée, on se trouve en présence de deux matières albuminoïdes solubles, l'albumine ($\alpha_D = -30^\circ$), et la caséine ($\alpha_D = -116^\circ$) (1).

Le pouvoir rotatoire des matières albuminoïdes totales, obtenu, ainsi qu'il a été dit plus haut, en dosant l'azote dans le précipité que donne le sulfate de mercure et en mesurant la déviation polarimétrique des liquides, avant et après addition du réactif, se montre intermédiaire entre ces deux chiffres, variant, pour les échantillons de lait de vaches que nous avons examinés, de -62° à -74° . Quand on traite ces sérums de laits filtrés par la présure, et qu'on sépare le caillé obtenu, on abaisse le pouvoir rotatoire du nouveau sérum d'une quantité qui représente, ainsi qu'il a été dit, le phosphocaseinate coagulé.

Ces considérations permettent de connaître, approximativement du moins, la quantité d'albumine contenue dans un lait, alors qu'il n'existe aucune méthode susceptible de donner, à ce sujet, un

(1) Nous avons adopté comme pouvoir rotatoire de l'albumine, celui que Schelen a constaté avec des échantillons précipités uniquement par des sels, sans le concours de l'acide acétique, et comme pouvoir rotatoire de la caséine, celui que nous avons obtenu avec de la caséine pure dissoute dans l'eau de chaux en présence du phosphate de chaux.

résultat même approximatif. Il suffit de cailler le lait par la présure et d'établir le pouvoir rotatoire des matières albuminoïdes totales, puis de rechercher, au moyen d'une formule simple, la proportion A d'albumine qu'il représente, par rapport au mélange d'albumine et de caséine; on a, en effet, en faisant abstraction du signe —

$$\alpha_p = A \times 30 + (1 - A) \times 116 \quad \text{ou} \quad A = \frac{116 - \alpha_p}{86}$$

Connaissant ensuite, par le dosage d'azote, la teneur en matières albuminoïdes de 920 cc. de sérum, c'est-à-dire d'environ un litre de lait, on peut calculer la richesse du lait en albumine.

Nous avons constaté, dans 8 échantillons de lait de vaches, que cette richesse a varié de 2^{gr},30 à 4^{gr},32 par litre. Un colostrum de trois jours en renfermait 6^{gr},78. Un lait de chèvre en contenait 4^{gr},2 et un lait de brebis (Aveyron), 8^{gr},1.

III. Des résultats qui précèdent, on peut tirer d'autres conclusions relatives à la théorie du caillage.

Hammarsten a dit que, sous l'influence de la présure, la caséine se dédouble en protéine soluble et en paracaséine, qui se combinant aux sels de chaux, forme le caillé. Or nous avons fait voir que le sérum d'une solution artificielle de caséine dans l'eau de chaux en présence du phosphate, possède, après caillage à la présure, le même pouvoir rotatoire que le phosphocaséinate lui-même, et il convient d'admettre que, dans les solutions dont il s'agit, il y a une partie colloïdale, qui traverse même le filtre de kaolin, et une partie soluble, et que la présure agit seulement sur la première.

Déjà, Duclaux avait réfuté la théorie d'Hammarsten, en montrant que le sérum de lait emprésuré ne renferme pas plus de matières albuminoïdes solubles que le sérum de lait filtré. Nous montrons même qu'il en renferme moins.

Deux sérums, l'un provenant du lait filtré, l'autre du même lait emprésuré et filtré, contenaient respectivement 0^{gr},665 et 0^{gr},523 de matières albuminoïdes, la différence (21,3 0/0) représentant la partie du phosphocaséinate de chaux, qui, grâce à son état colloïdal, s'est trouvée caillée. D'ailleurs, un sérum de lait filtré peut être emprésuré, et abandonner un coagulum de phosphocaséinate, dont le poids s'élève jusqu'à 17,4 0/0 des matières albuminoïdes totales.

En présence de ces faits, on doit, pour comprendre le caillage du lait, abandonner les théories chimiques, et s'appuyer sur les

théories physiques générales pour la coagulation des colloïdes.

Reste à expliquer pourquoi le phosphocaséinate de chaux prend partiellement la forme colloïdale, partiellement la forme soluble. Nous ne pouvons encore répondre à cette question, mais nous ferons remarquer que la partie soluble entraîne, par rapport à la matière albuminoïde, une plus forte proportion de phosphate de chaux que la partie caillée, qu'il s'agisse d'un sérum filtré, emprésuré (18,2 0/0 au lieu de 8,4 0/0), ou d'une solution artificielle de phosphocaséinate de chaux, soumise à la présure (29,2 au lieu de 15,2 0/0, moyenne de trois expériences). Nous ferons remarquer de même, que, dans les boues d'écrèmeuses, la matière albuminoïde soluble se trouve en présence d'une grande quantité de phosphate de chaux (32,5 0/0). C'est de ce côté que nous nous proposons d'orienter de nouvelles recherches.

N° 107. — Actions diastasiques réversibles. Formation et dédoublement des éthers-sels sous l'influence des diastases du pancréas (1); par M. Henri POTTEVIN.

J'ai montré antérieurement que le tissu pancréatique, dont le pouvoir saponifiant est bien connu depuis Claude Bernard, peut, dans des conditions déterminées, se comporter comme un agent d'éthérification très actif. Le fait est intéressant au point de vue théorique, car il constitue l'exemple, absolument net, d'une action diastasique hydrolysante réversible. Il peut, en outre, n'être pas indifférent pour la technique chimique, car le mode d'éthérification par la diastase pancréatique ne le cède en rien aux méthodes usuelles, en tant que facilité de mise en œuvre et taux de rendement; je le crois susceptible de rendre des services dans les cas où on a affaire à des molécules d'acide ou d'alcool que la chaleur ou les acides minéraux risquent d'altérer.

Pour préparer le tissu pancréatique en vue des expériences, on prend des pancréas de porc, prélevés aussitôt que possible après l'abatage. La glande séparée avec soin des tissus environnants est très finement hachée, puis mise en suspension dans deux fois son poids d'alcool à 95°; après deux heures de contact on filtre sur papier. Le tissu resté sur le filtre est repris et traité à nouveau dans les mêmes conditions, une fois par l'alcool à 95°, une fois par un mélange à parties égales d'alcool et d'éther, deux fois par

(1) Pour les détails des expériences et l'historique des recherches faites sur la question des actions diastasiques hydrolysantes réversibles, voir le mémoire dans les *Annales de l'Institut Pasteur*, août 1906.

l'éther. Après évaporation de l'éther à basse température, il reste une masse sèche qui, broyée dans un moulin, fournit une poudre d'un emploi très commode. Cette poudre, conservée dans des flacons bouchés à l'émeri, garde longtemps ses propriétés diastasiques; j'ai essayé des échantillons vieux de vingt mois qui étaient encore très actifs.

Les exemples suivants montreront bien dans quelles conditions et entre quelles limites s'exerce l'action éthérifiante.

1° *Acide oléique et alcool méthylique.*

J'ai fait réagir à 33° des mélanges contenant pour 50 gr. d'acide oléique, 5^{gr},7 d'alcool méthylique, 2^{gr},5 de tissu pancréatique et des quantités variables d'eau. Parallèlement à chaque essai, il a été fait un témoin avec du tissu dont la diastase avait été détruite par chauffage :

Grammes d'eau ajouté à l'alcool.				0.		7.		14.	
				D.	T.	D.	T.	D.	T.
Acide éthérifié p. 100	après 36 heures			40	"	35	"	32	"
—	—	60	—	60	"	52	"	45	"
—	—	4 jours		75	"	68	"	60	"
—	—	10	—	85	9	80	7,5	74	5

Pour séparer l'oléate formé, le plus simple m'a paru de saturer par la soude l'acide resté libre et d'enlever le savon en lavant avec de l'alcool à 50° (on évite ainsi les émulsions qui se produisent si on emploie l'eau pure). On lave ensuite à l'eau pour enlever un peu d'alcool qui pourrait rester en solution dans l'oléate.

2° *Acide oléique et alcools divers.*

J'ai fait réagir à 33° des mélanges équimoléculaires d'acide et d'alcool, en prenant chaque fois 50 gr. d'acide et 2^{gr},5 de tissu. Les nombres du tableau indiquent les proportions centésimales d'acide éthérifié au bout de 48 heures (col. A) et de 14 jours (col. B). Dans les essais témoins, l'éthérification a été très peu prononcée et n'a jamais atteint 10 0/0 de l'acide après 14 jours.

	A.	B.
Alcool méthylique	52	75
— éthylique	53	83
— propylique	67	86
— isopropylique	53	74
— butylique normal	70	86
— isobutylique normal	61	85
— butylique secondaire	2	9
— butylique tertiaire	4	4
— isoamylique inactif	52	85

3° *Acide oléique et glycérine.*

J'ai fait réagir à 33° des mélanges comprenant 50 gr. d'acide oléique, 2^{sr},5 de tissu, et les proportions suivantes de glycérine et d'eau :

N° de l'essai.	Glycérine anhydre desséchée à 110°.	Eau distillée.
1.....	164,5	0
2.....	150	14,5
3.....	137,5	25,5
4.....	125	39,5

				2.		3.		4.		
				1.	D.	T.	D.	T.	D.	T.
Acide éthérifié p. 100 après	3 jours		»	15	»	»	»	»	»	»
—	—	12		»	55	»	»	»	»	»
—	—	20		3	75	0	64	0	51	0

Quand on opère en présence d'un grand excès de glycérine et surtout si on arrête l'action à son début, l'oléine obtenue est de la monooléine; plus tard on trouve toujours à la saponification un excès d'acide indiquant qu'on a affaire à un mélange d'oléines. En reprenant la monooléine et faisant agir sur elle, avec l'aide du tissu pancréatique, un grand excès d'acide oléique, j'ai pu préparer la trioléine.

La façon de réagir en présence de la diastase est très différente pour les divers acides organiques vis-à-vis d'un même alcool et pour un même acide vis-à-vis des divers alcools.

Avec l'alcool amylique (isoamylique de fermentation), l'acide acétique s'éthérifie bien quand on opère avec des doses ne dépassant pas 40 gr. par litre d'alcool; pour des doses plus élevées la réaction se ralentit, elle ne se produit plus avec 80 gr. par litre.

L'acide butyrique normal réagit, même s'il est assez concentré; l'acide isobutyrique réagit beaucoup moins énergiquement, à concentration égale : une expérience faite à 33° avec 2^{sr},5 de tissu pour 50 c. c. des divers mélanges a donné :

Poids d'acide ajouté à 100 cc. d'alcool.	Proportion centésimale d'acide éthérifié, au bout de 5 jours.	
	Ac. butyrique.	Ac. isobutyrique.
2 ^{sr} ,5.....	83	32
10 gr.....	85	15
25 gr.....	80	5

La diastase éthérifiante ne se dissout pas dans le milieu où elle

agit; elle reste fixée sur le tissu. Le tissu perd toute activité s'il est chauffé : à 100° pendant 10 minutes en suspension dans l'eau, ou pendant 30 minutes en suspension dans l'alcool amylique. L'optimum de température pour l'éthérification est au voisinage de 33°.

En présence d'un excès d'eau, les diastases du pancréas sont capables de saponifier les éthers dont elles ont provoqué la formation dans d'autres conditions de milieu ; par exemple :

En faisant réagir à 33° un mélange composé de :

{ Oléate de méthyle.....	50 ^{gr}
{ Eau formolée à 1/2000	70
{ Tissu pancréatique.....	2,5

j'ai obtenu :

Oléate saponifié après	1 jour	28	0/0
—	8	—	57
—	18	—	60

N° 108. — Le chlorage de la laine, par MM. Léo VIGNON et J. MOLLARD.

Le chlorage de la laine est une opération industrielle pratiquée en teinture et en impression.

Nous avons étudié méthodiquement l'action du chlore sur la laine, en nous plaçant dans des conditions déterminées et différentes, en précisant les modifications chimiques et physiques apportées aux propriétés initiales de la laine par chaque traitement.

Nous avons fait agir successivement sur la laine le chlore gazeux, l'eau de chlore, le chlorure de chaux.

I. Gaz chlore

Cl sec à la température ordinaire ; Cl humide à la température ordinaire ; Cl sec et humide à 50°.

A) *Cl sec à la température ordinaire.* — 10 écheveaux de laine blanche dégraissée, d'un gramme environ, ont été placés dans un tube en U sec, dans lequel on a fait 2 fois le vide à 13 mm. : chaque fois le tube a été rempli de Cl gazeux pur et sec ; puis on a fait passer dans le tube un courant lent de gaz Cl, neutralisé par passage sur CO³Ca solide et CO³Ca précipité, séché par SO⁴H² et CaCl² : durée du passage, 24 heures.

Après ce traitement, la laine a pris une légère coloration jaune verdâtre ; elle a acquis un toucher craquant : elle exhale l'odeur du Cl. Après 3 jours d'exposition à l'air, elle noircit par le réactif

amidon-ioduré, jaunit par la solution de KI; elle a une réaction très acide. Au microscope, l'aspect n'a pas changé; les écailles ne paraissent pas modifiées. Le poids moyen des écheveaux a augmenté de 13.4 0/0. Le chlore dosé par la méthode Carius existe dans des proportions comprises entre 5.99 à 7.26, moyenne 6.64 0/0.

L'élasticité et la ténacité ont subi les modifications suivantes :

	Élasticité.	Ténacité.
Témoin non traité	88 (100)	2721 (100)
Echeveaux chlorés	127 (144)	2008 (73)

Le traitement a augmenté l'élasticité et diminué la ténacité. Les propriétés tinctoriales, appréciées par rapport à un témoin, en teignant avec une matière colorante acide (orangé I) et une matière colorante basique (violet de méthyle) ont été accrues.

La laine chlorée donne des nuances plus foncées et plus brillantes que le témoin: par contre, elle est feutrabile comme la laine initiale.

B) *Cl sec à la température de 50°*. — En faisant agir le Cl gaz pur et sec à la température de 50°, pendant 2 heures, on observe que la laine a subi les modifications suivantes :

Augmentation de poids, 5.37 0/0; chlore fixé, 6.83 0/0; élasticité, 0.64, le témoin étant 1; ténacité, 0.66, le témoin étant 1.

La laine a le même aspect qu'en A, elle noircit par l'amidon ioduré et jaunit par KI, elle a perdu de l'eau, qui n'a pas été reprise à l'air.

Cette eau se condense dans l'appareil.

C) *Cl humide à la température ordinaire*. — On a fait agir sur la laine le chlore débarrassé d'HCl, mais non desséché, pendant 24 heures; après traitement, on observe :

Augmentation de poids, 12.01 0/0; chlore fixé, 5.7-6.35, moyenne, 6.01 0/0; élasticité, 0.64, témoin pris pour 1; ténacité, 0.62, témoin pris pour 1.

Teinture: nuances plus foncées et plus brillantes avec les matières colorantes acides et basiques (orangé I, violet de méthyle).

On constate une forte diminution de poids après teinture :

Témoin, 0; laine chlorée (perte de poids) 20.74 0/0, orangé I; laine chlorée (perte de poids) 25.38 0/0, violet de méthyle.

Par suite d'une absorption d'eau accidentelle pendant une expérience, on a observé que la laine *mouillée*, soumise à l'action du gaz chlore, se dissolvait complètement en donnant une gelée jaune clair. Cette réaction paraît de l'ordre de celles que produit le brome sur les matières albuminoïdes (Hlasiwetz et Habermann); nous ne l'avons pas étudiée davantage.

D) *Cl humide à 50°*. — Courant de Cl, privé d'HCl, non desséché, agissant sur la laine à la température de 50° pendant 2 heures.

Augmentation de poids de la laine, 5.90-8.42, moyenne 7.15 0/0; chlore fixé, 5.87 0/0; élasticité, 0.58, témoin pris pour 1; ténacité, 0.57, témoin pris pour 1.

Dans ces 4 séries d'expériences relatives à l'action du chlore gazeux sur la laine, on constate les mêmes phénomènes, savoir: augmentation du poids et des aptitudes tinctoriales, fixation de 6 à 7 0/0 de chlore, diminution de l'élasticité et de la ténacité (sauf dans un cas), conservation des propriétés feutrantes.

Le chlore agit plus ou moins suivant la durée et la température de l'action. En présence d'une quantité d'eau suffisante, il peut y avoir dissolution complète.

II. *Eau de chlore* (milieu neutre, alcalin, acide).

A) *Eau de chlore en milieu neutre*. — Nous avons préparé de l'eau de chlore obtenue en faisant passer du Cl privé d'HCl dans de l'eau distillée. La solution renferme 0.52 Cl actif pour 100 cc.

10 échantillons de laine de 1 gr. ont été agités par un secoueur mécanique, avec 100 cc. d'eau de chlore, dans un flacon bouché à l'émeri, à la température ordinaire, pendant 1 heure.

Les échantillons ont été essorés, lavés à l'eau distillée. Les 5 premiers lavages précipitent par NO_3Ag , les suivants n'accusent plus la présence d'HCl, mais celle de Cl par l'amidon ioduré: ce caractère persiste pendant 8 lavages au bout desquels la réaction se manifestant avec la même intensité, l'opération a été arrêtée.

Les échantillons séchés à l'air ont les caractères suivants: forte coloration jaune, toucher rude, semblable à celui du crin, au microscope, on ne voit plus d'écailles: 6 jours après le traitement, la laine noircit par l'amidon ioduré, jaunit par KI et KBr. mouvement des poids, diminution de 9.8 0/0:

Cl (par méthode Carius), 8.08 0/0; élasticité, 0.25, témoin pris pour 1; ténacité, 0.45, témoin pris pour 1; teinture, résultat amélioré comme intensité avec l'orangé I, plus mauvais avec le violet de méthyle ne donnant que des nuances ternes et mal unies.

Nous avons fait une nouvelle expérience pour graduer l'action de l'eau de chlore.

250 cc. d'eau de chlore à 0^{sr}, 40 de Cl actif pour 100 cc. ont été agités pendant 30' à froid, avec des écheveaux de laine de 0^{sr}, 75.

4 échantillons (A) ont été essorés et lavés complètement à l'eau distillée, ils donnent encore la réaction du Cl, mais ne renferment plus d'HCl.

4 autres échantillons (B) essorés ont été traités par 1000 cc. Eau, 40 cc. ; bisulfite de sodium, 30°, et complètement lavés à l'eau distillée, ils ne donnent ni la réaction d'HCl, ni celle de Cl.

Les échantillons (A) chlorés sont jaune vert, leur poids a diminué de 8.97-10.46, moyenne 9.73 0/0 ; ils contiennent Cl, 12.63 0/0 (moyenne) ; élasticité, 0.23, témoin pris pour 1 ; ténacité, 0.18, témoin pris pour 1 ; teinture, mauvais résultats, nuances faibles et mal unies par rapport au témoin.

Les échantillons (B) chlorés et sulfités sont blancs, très légèrement gris.

Le poids a diminué de 24.2-26.77, moyenne 25.72 ; ils contiennent Cl, 3.45 ; élasticité très faible, non mesurable ; ténacité très faible, non mesurable ; teinture, très mauvais résultats.

L'eau de chlore résiduelle ayant agi sur la laine est colorée en jaune verdâtre : ces eaux renferment du chlore actif, de l'acide chlorhydrique. Ces produits ont été dosés : on trouve finalement que sur 1 gr. de chlore employé en dissolution dans l'eau pour chaque essai.

0,318^{gr} se retrouve dans l'eau après traitement.
 0,0947 a été fixé par la laine.
 0,5873 s'est transformé en HCl.
 —————
 1,0000

La transformation en HCl ayant pu se faire par réaction sur la laine, ou sur l'eau, la laine agissant dans ce dernier cas comme substance de contact.

Les eaux étant évaporées à sec abandonnent un résidu brun amorphe contenant de l'acide chlorhydrique, de l'acide oxalique, de l'ammoniaque et des acides aminées. La réaction des matières albuminoïdes (réactif de Millon) a disparu.

B) *Eau de chlore milieu alcalin.* — 100 cc. d'eau à 0^{gr},52, chlore additionné d'un gr. NaOH, ont été secoués avec la laine pendant des temps variables : (a) 5' ; (b) 10' ; (c) 15' ; (d) 30' ; (e) 60', l'examen des échantillons traités et lavés, donne :

	a.	b.	c.	d.	e.
	^{gr}	^{gr}	^{gr}	^{gr}	^{gr}
Cl absorbé ou transformé en HCl.	0,23	0,36	0,39	0,41	0,41
Diminution de poids de la laine 0/0.	4,6	10,65	15,63	16,10	20,70
Élasticité (témoins) (1).....:.....	0,56	0,52	0,42	0,49	0,28
Ténacité (témoins) (1).....:.....	0,66	0,61	0,57	0,62	0,31
Chlore 0/0 de la laine.....:.....	1,33	»	1,51	1,51	0,89

Teinture : améliorée pour l'orangé l et le violet.

C) *Eau de chlore en milieu acide.* — 100 cc. eau à 0^{gr},52 Cl, additionné de 1 gr. HCl, durée d'action variable : (a) 10', (b) 20', (c) 30', (d) 60'.

	a.	b.	c.	d.
	^{gr}	^{gr}	^{gr}	^{gr}
Diminution de poids 0/0	3,06	4,76	5,62	4,45
Cl fixé.....	10,05	»	13,29	»
Élasticité	0,21	»	0,20	»
Ténacité.....	0,10	»	0,096	»

Teinture peu satisfaisante pour l'orangé, mauvaise pour le violet, le bain est partiellement décoloré par le chlore en excès.

Perte de poids après teinture (orangé), 45.2 0/0 ; perte de poids après teinture (violet), 43.2 0/0.

III. Chlorure de chaux

Nous avons fait agir le chlorure de chaux sur la laine dans les conditions de l'industrie.

2 séries d'expériences ont été faites.

1^{re} série. — 11 écheveaux de laine d'un gr., ont été mouillés, puis lissés 30' dans un bain acide formé de 1000 cc., eau 15 gr. HCl à 22° (a).

Les échantillons tordus ont été lissés, les uns pendant 30', d'autres pendant 60' dans une dissolution de chlorure de chaux : 900 cc., eau 10 gr., chlorure de chaux à 22.87 0/0 Cl actif. Après tordage, on a immergé à nouveau 20' dans le bain acide (a), tordu, lavé à l'eau, essoré et séché à l'air.

La laine est colorée en jaune.

Le poids a diminué 0/0 de 10.4 ; élasticité, 0.38, témoin pris pour 1 ; ténacité, 0.60, témoin pris pour 1.

Propriétés tinctoriales par rapport au témoin : nuances plus foncées et plus brillantes avec le violet de méthyle, moins bonnes avec l'orangé.

Un certain nombre d'échantillons ont été traités par le bisulfite. Lissage pendant 50' dans un bain de 1000 cc., eau 20 cc., solution bisulfite 30°, température 50°.

La laine rincée, essorée, séchée, est à peu près décolorée sans être tout à fait blanche.

Perte de poids 0/0 (par rapport à la laine chlorée), 2.7 ; perte de poids 0/0 (par rapport à la laine initiale), 13.1 ; élasticité (par rapport à la laine initiale), 0.32, témoin pris pour 1 ; ténacité (par rapport à la laine initiale), 0.46, témoin pris pour 1 ; teinture améliorée pour le violet, moins bonne pour l'orangé.

2^e série d'expériences. — Nous avons employé les bains précédemment décrits, la laine a été passée en bain acide, bain de chlorure de chaux, bain acide et, dans certains cas, en bain de bisulfite. Nous avons obtenu des écheveaux de *laine chlorée* et de *laine chlorée-sulfitée*.

Comme types, nous avons préparé de la laine passée seulement en bain acide. Laine *acidée* (à l'acide chlorhydrique).

Aspect.....	Acidée. teinte initiale	Chlorée. jaune	Chlorée sulfitée. blanc jaune	Témoin. blanc
Diminution de poids.....	0.41 %	10.11 %	9.17 %	0
Élasticité (moy. de 20 déterminations).....	22.85 gain	8.56 perte	10.00 perte	0
Ténacité.....	19.10 gain	0.58 gain	11.60 perte	0
Chlore 0/0.....	1.01	1.24	0.33	0.09

La laine chlorée noircit violemment par l'amidon ioduré.

Propriétés tinctoriales. — La laine chlorée et la laine chlorée-sulfitée se *mouillent* beaucoup plus facilement que le témoin et la laine acidée.

La teinture en *orangé I*, bain acidulé de SO_4H_2 , 30' à 90°, donne :

Laine chlorée foncée, intensité, 1 ; laine chlorée-sulfitée foncée, un peu terne, intensité, 0.90 ; laine acidée, moins foncée, intensité, 0.75 ; laine témoin, moins foncée, intensité, 0.75.

On observe, en outre, de grandes différences dans le *rétrécissement* des échantillons pendant la teinture, c'est ainsi que, après teinture :

La laine chlorée a perdu 6 0/0 de sa longueur initiale ;

— chlorée-sulfitée a perdu 0 de sa longueur initiale ;

— acidée a perdu 14 0/0 de sa longueur initiale ;

— témoin a perdu 20 0/0 de sa longueur initiale.

En effectuant la teinture avec l'orangé I, à température plus basse (18°), l'ordre des nuances change, mais le rétrécissement est le même.

La teinture en *violet de méthyle*, bain neutre (30' 90°), donne :

Laine chlorée, très foncée, brillante, intensité, 1 ; laine chlorée-sulfitée, très foncée, brillante, intensité, 1 ; laine acidée, peu foncée, intensité, 0.33 ; laine témoin, peu foncée, intensité, 0.33.

Le rétrécissement est le même que précédemment.

En teignant à 18°, les nuances et le rétrécissement se classent de la même façon.

IV. *Résumé et conclusion*

Il résulte de nos essais que la laine soumise, dans certaines conditions, à l'action du chlore, acquiert des propriétés nouvelles : elle perd de son poids ; l'élasticité et la ténacité sont en général diminuées. La laine se mouille très facilement, se teint plus facilement en donnant des nuances plus foncées et plus brillantes : enfin, elle est devenue sensiblement irrétrécissable. Les conditions très variées, dans lesquelles nous avons fait agir l'action du chlore, ont précisé les phénomènes qui se produisent suivant l'intensité et le mode de cette action.

S'il fallait tenter une explication chimique de ces phénomènes, nous rejeterions l'hypothèse d'une combinaison directe de la laine et du Cl qui semble se dégager des travaux antérieurs.

Le Cl ne se combine pas à la laine d'une manière stable et définitive. Il reste, en effet, caractérisable par ses réactifs : amidon ioduré, bromures, icdures, décoloration des matières colorantes, etc...

D'autre part, ces réactions disparaissent lorsqu'on traite la laine chlorée par un destructeur du chlore, comme le bisulfite de sodium, et la laine conserve les modifications acquises.

Il semble plutôt que le chlore réagisse sur la substance organique, en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique, à des phénomènes d'oxydation, etc..., contribuant à la modification de la molécule chimique, qui est notablement altérée dans son poids.

Cette action peut, dans certains cas, aller jusqu'aux produits extrêmes de destruction des substances albuminoïdes, ammoniacque, acide oxalique, etc... Elle demanderait à être précisée par une série d'expériences spéciales.

Dans les opérations industrielles, la réaction du chlore est ménagée. Elle est néanmoins suffisante pour détruire les parties les plus saillantes des écailles et diminuer pour cette raison, semble-t-il, l'aptitude de la laine au feutrage, et au rétrécissement.

Enfin, la rupture de certains enchainements d'aminoacides, pourrait rendre compte de l'augmentation des propriétés tinctoriales qu'on remarque dans la laine chlorée par l'accroissement de ses fonctions acides et basiques.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur la prulaurasine, glucoside cyanhydrique cristallisé, retiré des feuilles du laurier-cerise ; H. HÉRISSEY (*C. R. Soc. biol.*, 2 décembre 1905, p. 574). — Voir *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 256 ; 1906.

Recherche du sucre de canne et des glucosides dans les espèces du genre *Viburnum* (caprifoliacées). (*C. R. Soc. biol.*, 13 janvier 1906, p. 81). — Recherche des enzymes dans les feuilles des espèces du genre *Viburnum* (*C. R. Soc. biol.*, 13 janvier 1906, p. 83) ; Em. BOURQUELOT et Em. DANJOU. — Le *Viburnum lantana*, le *V. opulus* et le *V. tinus* contiennent dans les tissus de leurs feuilles un sucre réducteur, de la saccharose et un glycoside hydrolysable par l'émulsine. Pour les feuilles de ces 3 espèces, considérées dans l'ordre ci-dessus adopté, les quantités de sucre réducteur ont été respectivement de 3,600, de 4,185 et de 3,780 0/0 de feuilles desséchées ; les quantités de saccharose respectivement de 4,34, de 4,74, de 3,48 0/0, et les quantités de sucre réducteur provenant de l'hydrolyse du glucoside par l'émulsine respectivement de 0,320, de 0,612 et de 0,480 0/0.

Les feuilles du *Viburnum tinus* contiennent d'ailleurs les diastases hydrolysantes du saccharose et du glucoside, c'est-à-dire de l'invertine et de l'émulsine, ou une diastase analogue à l'émulsine.

ARTHUS.

Nouvelle méthode de séparation et de dosage des acides lactique et succinique ; M. GUERBET (*C. R. Soc. biol.*, 27 janvier 1906, p. 168). — La méthode repose sur le fait suivant : Si on sature à chaud une solution alcoolique d'acides lactique et succinique par l'eau de baryte, tout l'acide succinique précipite à l'état de succinate de baryte anhydre.

Le mode opératoire est le suivant : le mélange d'acides lactique et succinique est traité par l'alcool à 90 0/0 (50 à 100 cc. pour 1 à 5 gr. du mélange) ; la solution introduite dans un vase de Bohême avec quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine est portée à l'ébullition au bain-marie bouillant. On y verse goutte à goutte

une solution saturée d'hydrate de baryte. On s'arrête quand une goutte de la solution ne disparaît plus après 10 minutes ; on abandonne la solution saturée environ 10 minutes encore au bain-marie bouillant : le succinate se rassemble, on filtre, on lave avec l'alcool à 90 0/0 bouillant, jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipite plus avec l'acide sulfurique.

Le précipité est entraîné dans une capsule de platine tarée ; on l'évapore au bain-marie, puis on dessèche à 130°, 10 min. ; on pèse. Par addition d'acide sulfurique et calcination, on transforme le succinate en sulfate ; on pèse. — Cette transformation en sulfate permet de caractériser le succinate par sa teneur en baryte. On calcule l'ac. succinique en multipliant le poids de succinate par 0,4664 ou le poids de sulfate par 0,5107.

Le liquide filtré contient le lactate de baryte. On l'évapore au bain-marie dans un vase taré : on dessèche à 130° pendant 3 heures ; on pèse ; on a le poids de lactate de baryte anhydre. On reprend par l'eau, on note la rotation polarimétrique ; enfin, on termine en transformant le lactate en sulfate de baryte, ce qui permet de caractériser l'ac. lactique ; en effet, 1 de lactate doit donner 0,7396 de sulfate de baryte. On calcule l'acide lactique en multipliant le poids du lactate par 0,5714 ou le poids de sulfate par 0,7725.

Cette méthode rapide permet de doser l'ac. succinique à 1 0/0 près dans un mélange en contenant moins de 1 0/0. Elle donne l'ac. lactique à 2 0/0 près.

ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 JUILLET 1906.

Présidence de M. A. GAUTIER, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. DUPUIS (Pierre), préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Clermont ;

M. BONDOUYER, préparateur de chimie à l'École de Rennes, pharmacien à Connerré (Sarthe) ;

M. de MIFFONIS (Louis-Fernand-Henri), ingénieur agronome, 154, Cambridge street, Ottawa (Canada), présenté par MM. LINDET et BÉHAL.

Sont nommés membres résidents :

M. BOURDIER (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, 17, rue Hérold, présenté par MM. LERAT et BÉHAL ;

M. STEPAN MIGUIRDITCHIAN, pharmacien à Brousse (Turquie d'Asie), présenté par MM. HALLER et BÉHAL.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach ;

Les Annales scientifiques de l'Université de Jassy.

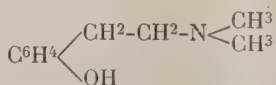
M. BOUDOUARD a déposé un pli cacheté à la date du 27 juillet.

M. DE CLERMONT fait hommage à la Société d'un tirage à part de MM. Jordis et Ludewig sur l'analyse des silicates.

M. A. GAUTIER fait hommage à la Société d'un tirage à part d'un opuscule sur la genèse des eaux thermales.

M. LÉGER a obtenu de l'acide picrique dans l'action de NO^3H sur l'hordénine.

D'autre part, la décomposition, par la chaleur, du méthylhydrate d'hordénine lui ayant fourni de la triméthylamine, il en déduit pour l'hordénine la formule de constitution



qu'il se propose de contrôler par de nouvelles expériences.

M. A. GAUTIER fait la communication suivante :

L'hydrogène sulfuré qui se dégage des profondeurs du g agit au rouge sur les oxydes.

Les oxydes de fer sont transformés par H^2S en sulfure FeS : formation d'acide sulfureux et d'hydrogène, toujours accompagné d'acide sulfurique.

L'eau donne aussi de l'acide sulfureux et de l'hydrogène.

Les oxydes de silicium et d'aluminium donnent des oxysulfures de l'acide sulfureux et de l'hydrogène.

L'acide carbonique, en agissant sur H^2S au rouge blanc, donne une grande quantité d'eau, de l'oxyde de carbone, de l'oxysulfure de carbone, de l'hydrogène et du soufre. Le volume de vapeur d'eau formé est au moins égal à celui de la totalité des autres gaz.

Cette réaction suffit à expliquer la production de l'eau nouvelle et des eaux thermales dans les profondeurs terrestres, à l'abri de toute intervention d'eaux météoriques superficielles.

MM. Gab. BERTRAND et LANZENBERG ont préparé, en modifiant un peu la méthode de E. Fischer et W. Fay, la *L*-idite $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$, antipode optique de la sorbiérite des baies de sorbier. Ils indiquent les caractères de cet alcool plurivalent, ceux de son éther acétique et de son acétal triformique.

Société chimique de Paris. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 22 JUIN 1906.

Présidence de M. DE FORCRAND.

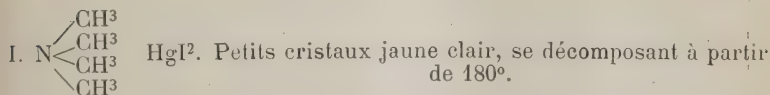
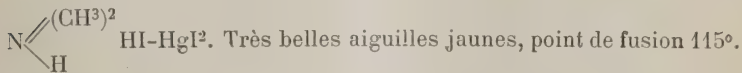
MM. TARBOURIECH et G. BURDINAT ont entrepris en collaboration, et M. G. Burdinat a continué pour son compte personnel, la préparation de quelques combinaisons de l'iodure mercurique avec certains sels d'amines grasses.

Les sels mis en œuvre sont des chlorhydrates d'amines secondaires et tertiaires et des sels d'ammonium quaternaires.

Les composés obtenus appartiennent à deux types : iodomercurates de formule générale AmIH.HgI^2 , et chloriodomercurates de formule $[\text{AmHCl}]^2\text{HgI}^2$.

La première série de ces composés est obtenue en ajoutant une solution aqueuse contenant une molécule de chlorhydrate d'amine à une solution de concentration déterminée d'une molécule d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium. On obtient généralement un précipité cristallin que l'on redissout à une douce chaleur. Par refroidissement, il se forme de longues aiguilles généralement colorées en jaune qu'il suffit d'essorer à la trompe et de sécher dans le vide.

On a ainsi obtenu les composés suivants :



Ces composés sont beaucoup moins décomposables par l'eau que les chloriodomercurates correspondants. Les deux derniers termes peuvent être lavés rapidement et sans subir aucune altération. Ils sont solubles dans la plupart des dissolvants organiques.

La préparation des chloriodomercurates s'effectue par l'action directe du chlorhydrate d'amine sur l'iodure mercurique sans intervention d'iodure de potassium.

Les produits, de formule générale indiquée plus haut, sont obtenus difficilement purs, mais fréquemment accompagnés de proportions variables d'iodomercurates. Les chloriodomercurates sont décomposés par l'eau avec une très grande facilité, avec mise en liberté des deux constituants. Ils sont très solubles dans l'alcool, l'éther, et surtout dans l'acétone; peu solubles dans le chloroforme.

Les auteurs en poursuivent l'étude.

M. FAUCON a étudié les points de congélation de différents mélanges d'ac. formique et d'eau; il a trouvé un point d'eutexie à -48° pour un mélange renfermant 69,1 0/0 d'acide et 30,9 0/0 d'eau.

L'étude du diagramme représentant les points de congélation en fonction des concentrations montre l'existence d'un seul hydrate d'acide formique de constitution $\text{CH}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$.

Revenant sur les études de Grimaux et de Flawitzky au sujet des points de congélation des mélanges d'acide acétique et d'eau, il montre que le diagramme représentant ces points en fonction de la concentration décèle un seul hydrate de constitution $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$.

Le point anguleux qui, d'après Grimaux, aurait représenté un hydrate de formule $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ est en réalité le point de fusion du mélange eutectique acide acétique + eau.

M. FONZES-DIACON présente un petit appareil en verre, sorte de densimètre, destiné à donner des indications commodes et immédiates, au point de vue de la qualité du lait.

M. de Forcrand a repris et complété les expériences de M. Thomson sur la chaleur de dissolution du gypse, du plâtre, et de leurs dérivés plus ou moins condensés.

Ses recherches et la discussion des travaux de M. Van't Hoff sur ce sujet le conduisent à dresser le tableau suivant :

Chaleur de dissol. du gypse.....	^{Cal} —0,69	
— de l'hémihydrate condensé, préparé à froid.....	+3,11	(forme A).
— de l'hémihydrate moins condensé, préparé de 45 à 85°.....	+3,335	(B).
— de l'hémihydrate non condensé, préparé au-dessus de 85°.....	+3,56	(C).
— du sulfate anhydre condensé, préparé au rouge (anhydrite).....	+2,92	
— du sulfate anhydre non condensé, préparé vers 150°.....	+5,655	

et par suite :

$\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}^4\text{Ca}$ (anhydrite) $+ 2\text{H}_2\text{O}$ liq.	$-\overset{\text{Ca!}}{3,61}$
$\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}^4\text{Ca}$ (non condensé) $+ 2\text{H}_2\text{O}$ liq.	$-6,345$
$\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}_2\text{O}$, c., pr. à froid (A) $+ 1,5\text{H}_2\text{O}$ liq.	$-3,80$
$\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}_2\text{O}$, moins cond. (B) $+ 1,5\text{H}_2\text{O}$ liq.	$-4,025$
$\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}_2\text{O}$, non condensé (C) $+ 1,5\text{H}_2\text{O}$ liq.	$-4,25$
$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}_2\text{O}$ (A) $= \text{SO}^4\text{Ca}$ (anhydrite) $+ 0,5\text{H}_2\text{O}$ liq.	$+0,19$
$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}_2\text{O}$ (B) $= \text{SO}^4\text{Ca}$ (anhydrite) $+ 0,5\text{H}_2\text{O}$ liq.	$+0,415$
$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}_2\text{O}$ (C) $= \text{SO}^4\text{Ca}$ (anhydrite) $+ 0,5\text{H}_2\text{O}$ liq.	$+0,64$
$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}_2\text{O}$ (A) $= \text{SO}^4\text{Ba}$ (non condensé) $0,5\text{H}_2\text{O}$ liq.	$-2,445$
$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}_2\text{O}$ (B) $= \text{SO}^4\text{Ca}$ (non condensé) $+ 0,5\text{H}_2\text{O}$ liq.	$-2,32$
$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}_2\text{O}$ (C) $= \text{SO}^4\text{Ca}$ (non condensé) $+ 0,5\text{H}_2\text{O}$ liq.	$-2,095$
SO^4Ca (non condensé) $= \text{SO}^4\text{Ca}$ (anhydrite)	$+2,735$

Et s'il est vrai que la formule la plus simple que l'on puisse donner à l'hémihydrate est



les deux autres modifications seront, par exemple :



tandis que la formule du gypse deviendra $(\text{SO}^4\text{Ca})^{2n}, (\text{H}_2\text{O})^{4n}$, n étant supérieur à 3.

Enfin, le sulfate anhydre non condensé sera $(\text{SO}^4\text{Ca})^2$, et le sulfate anhydre condensé, analogue à l'anhydrite $(\text{SO}^4\text{Ca})^{2m}$, m étant probablement supérieur à n .

Ces faits sont bien d'accord avec les théories admises, et montrent notamment :

1° Que l'hémihydrate (quelle que soit sa forme : A, B ou C) est moins polymérisé que le gypse; pour cette raison il est plus soluble, et cette différence de solubilité permet de faire intervenir la sursaturation dans la théorie de la prise du plâtre comme le veut M. Le Chatelier;

2° Que si le sulfate anhydre condensé, analogue à l'anhydrite, ne fait pas prise, c'est qu'il ne peut pas se changer de lui-même en hémihydrate; en effet, cette transformation serait endothermique et en outre accompagnée d'une dépolymérisation;

3° Que si, au contraire, le sulfate anhydre préparé à basse température peut faire prise, c'est qu'il peut se changer de lui-même en hémihydrate, cette transformation étant toujours exothermique et ayant lieu sans changement de condensation.

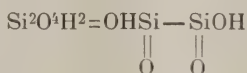
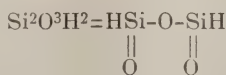
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 109. — Recherches sur les silicones ;
par M. O. BOUDOUARD.

On désigne sous le nom de *silicones* les composés obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique sur certains siliciures métalliques et présentant la propriété d'être décomposés lentement par l'action de l'eau avec dégagement d'hydrogène.

Buff et Wöhler ont les premiers obtenu ces corps, soit par l'action de l'eau sur les composés chlorés et iodés du silicium, soit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de calcium (1). Geuther a étudié le produit résultant de l'attaque du siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique (2). Wöhler a décrit sous le nom particulier de *silicone* un composé de couleur jaune orangé formé de lamelles transparentes, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de calcium, et sous le nom de *leucone* le produit provenant de l'action de la lumière et de l'eau sur la silicone (3). Ces différents auteurs ont considéré ces divers composés comme des hydrates siliciques correspondant à des oxydes inférieurs à la silice SiO_2 ; les formules qu'ils leur ont attribuées étaient d'ailleurs très complexes.

MM. Friedel et Ladenburg, au contraire, en étudiant l'action de l'eau sur le silicichloroforme et sur le sesquiiodure de silicium, ont décrit deux composés ternaires parfaitement définis que, par analogie avec des composés semblables du carbone, ils ont appelés anhydride siliciformique et hydrate silicioxalique (4) ; leurs formules respectives sont :



(1) *Lieb. Ann.*, t. 104, p. 94 et 374.

(2) *J. Prakt. Ch.*, t. 95, p. 424.

(3) *Lieb. Ann.*, t. 127, p. 257 ; *Ann. Ch. Phys.*, (3), t. 69, p. 224.

(4) *Comptes Rendus*, t. 64, p. 359 ; *Bull. Soc. chim.* (2), t. 7, p. 322 ; *Lieb. Ann.*, t. 143, p. 118 ; t. 203, p. 250. — GATTERMANN, *Berichte*, t. 22, p. 192.

MM. Troost et Hautefeuille, dans leur étude sur les composés halogénés du silicium, ont obtenu les mêmes corps par action de l'eau sur le protochlorure et le sesquichlorure de silicium (1).

Le tableau ci-dessous permet de comparer les résultats obtenus par ces divers savants ; les nombres indiquent les compositions centésimales,

	BUEFF et WOHLER.	GEUTHER		WOHLER		FRIEDEL et LADENBURG	
		Produit brut.	Purifié.	Silicone.	Leucone.	Si ² O ³ H ² .	Si ² O ⁴ H ² .
Si	50,98 } dos. 50,99 } par 49,62 } calc. 52,75 } par 52,54 } NH ³	46,7 48,3 48,3	50,5	67,13-67,78 68,48-68,27 70,75-70,64	56,05 55,7	52,83	45,90
H	»	2,0 1,9 1,8	1,5 (par comb.) 2,4 (par volum.)	2,48 (par comb.) 2,53 2,39	2,7 (par comb.)	1,88	1,64
Formules approchées correspond.	Si ³ O ⁵ H ⁴ ou Si ⁶ O ⁹ H ⁸	Si ⁹ O ¹⁶ H ⁸ ou Si ⁹ O ¹⁴ H ⁶	Si ³ O ⁵ H ²	Si ⁴ O ³ H ⁴ ou Si ⁸ O ⁴ H ⁶	Si ⁴ O ⁵ H ⁵ ou Si ⁴ O ⁵ H ⁶	Si ² O ³ H ²	Si ² O ⁴ H ²

Les silicones se présentent à l'état amorphe et sont diversement colorées suivant leur origine. Leurs propriétés chimiques sont sensiblement les mêmes : insolubilité dans les acides, sauf l'acide fluorhydrique ; décomposition avec dégagement d'hydrogène par l'eau, les alcalis, l'ammoniaque, les carbonates alcalins ; réduction des sels métalliques en présence des alcalis.

Lorsqu'on attaque une fonte par l'acide chlorhydrique, on obtient un résidu de couleur gris noirâtre qui contient une certaine quantité de silicone : les alcalis, en effet, donnent un abondant dégagement d'hydrogène. Je me suis alors proposé d'étudier les différentes silicones données par des aciers du silicium que je dois à l'obligeance de M. Guillet ; la composition de ces aciers était la suivante :

Désignation.	C.	Si.	S.	P.	Mn.
G 2.....	0,209	0,932	0,020	0,024	traces
G 3.....	0,177	1,60	0,812	0,032	0,275
G 5.....	0,277	5,12	0,009	0,034	0,380

Les silicones sont obtenues de la façon suivante : on attaque l'acier par l'acide chlorhydrique à chaud jusqu'à complète dissolution du fer, on recueille sur filtre le résidu insoluble, on lave com-

(1) *Ann. Chim. Phys.*, (5) t. 7, p. 463.

plètement à l'eau froide aussi rapidement que possible, on sèche entre des feuilles de papier-filtre, et on met le produit obtenu sur l'acide sulfurique, ou mieux dans le vide en présence d'acide sulfurique. Au bout de quelques jours, on a une silicone se présentant sous la forme d'une poudre amorphe ; la couleur est assez variable, allant du blanc à un gris plus ou moins foncé.

Les matières ainsi préparées retiennent toujours une certaine quantité d'eau hygroscopique qui ne disparaît pas complètement même à 150°. Elles ne renferment pas tout le silicium contenu dans les aciers traités : la quantité de métalloïde retrouvé varie généralement entre 90 et 100 pour 100, mais elle est quelquefois inférieure (elle est descendue à 57 % dans la silicone obtenue à froid avec le métal G 5). Si tout le silicium s'était trouvé à l'état combiné dans les silicones, il eût alors été possible d'éviter l'évaporation à sec, toujours si fastidieuse lors des dosages de silice ; le tableau suivant donne les résultats d'essais entrepris pour déterminer l'ordre de grandeur des erreurs possibles en supprimant l'évaporation à sec. Ces essais ont été ainsi conduits : l'acier est attaqué par l'acide chlorhydrique chaud ; on filtre et lave la silicone ; le liquide est évaporé à sec à 110°, repris par l'eau acide, et on récupère ainsi une certaine quantité de silice ; cette opération est répétée une seconde fois. Les chiffres du tableau donnent les quantités pour 100 de silicium retrouvé par rapport au silicium total.

	1 ^{re} évapor. à sec.	2 ^e évapor. à sec.
G1.....	14,7	»
G2.....	12,2	2,1
G3.....	10,5	0,7
G5.....	1,2	0,3

Pour analyser les silicones obtenues, j'ai employé la méthode décrite par Friedel et Ladenburg consistant à transformer la silicone en silice par action de l'ammoniaque étendue, évaporation à sec et calcination, d'une part ; à mesurer le volume d'hydrogène dégagé par l'action de la potasse, d'autre part. Concurrément, j'ai fait des analyses par combustion, ce qui me donnait en plus les faibles quantités de carbone se trouvant mélangé à la silicone.

Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau ci-dessous. Aux analyses des silicones obtenues par attaque des aciers cités plus haut, j'ai ajouté celles relatives à un anhydride siliciforme impur provenant de la préparation du tétrachlorure de silicium, à une silicone obtenue par attaque à froid de l'acier

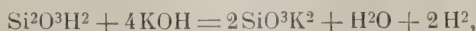
G5, à des silicones obtenues par attaque d'un siliciure de fer préparé par l'aluminothermie et contenant 10 pour 100 de silicium. L'attaque de ce siliciure faite à chaud par l'acide chlorydrique a été très longue, et j'ai recueilli en deux fois le produit obtenu pour voir si une action prolongée du réactif d'attaque ne modifiait pas la composition du produit final.

DÉSIGNATION	Eau à 150°.	Carbone.	H corrigé (combustion).	H corrigé (par potasse).		Si corrigé (combustion).	Si corrigé (par ammoniaque).	Si (moyenne).
h. silicif. impur.	0,88	»	1,76	2,62	1,31	47,6	50,4-48,1-47,6	48,4
G2	1,5	2,26	3,03	1,69	0,85	47,6	46,4-47,2	47,1
G3	0,18	2,51	1,94	1,44	0,72	46,9	46,6-46,9	46,8
G5	2,58	3,33	2,93	2,22	1,11	50,98	52,1-52,4-50,3	51,5
G5	20,6	1,02	3,24	2,82	1,41	50,1-50,1-50,4	50,7	50,3
faite à froid).								
uminothermie.								
1 ^{er} dépôt.....	»	0,84	1,63	0,61	0,305	44,6	44,4	44,5
2 ^e dépôt.....	0,72	0,34	1,32	0,62	0,31	44,5	45,2	44,85

Pour discuter ces résultats, je rappellerai la composition centésimale des composés ternaires décrits par Friedel et Ladenburg :

Désignation.	Si.	H.
Anh. silicif. $\text{Si}^2\text{O}^3\text{H}^2$	52,83	1,88
Hyd. siliciox. $\text{Si}^2\text{O}^4\text{H}^2$	45,90	1,64
Anh. silicique.....	46,67	»

L'action des alcalis sur ces corps produit un dégagement d'hydrogène ; comme le montrent les formules de réaction, avec l'anhydride siliciformique, le volume d'hydrogène dégagé est double de celui existant réellement en combinaison ; avec l'hydrate silicioxalique, au contraire, il lui est égal.



C'est pour cette raison que dans la colonne donnant les quantités d'hydrogène dégagé, j'ai mis deux nombres pour chacun des essais : le premier correspond à la quantité d'hydrogène observée expérimentalement, le second est égal à la moitié du précédent.

Les silicones sont des composés qu'il est difficile de préparer à l'état anhydre sous l'action de la chaleur ; à partir de 200°, il y a

déjà transformation partielle, et à l'ébullition du soufre, il y a altération profonde du produit initial.

Silicone G5. — Prise d'essai.....	1,7846	
Après 2 heures de chauffage à 100°.....	1,7712,	soit 0,75 %
— — — 150°.....	1,7712,	soit 0,75
Après 4 heures — 185°.....	1,7707,	soit 0,78
— — — 225°.....	1,8006	

L'analyse ci-dessous se rapporte à la même silicone chauffée à 445° pendant une heure.

H dégagé par potasse.....	0,98 %
H — par combustion.....	0,68
C — — —	0,20

L'augmentation de poids de la silicone chauffée de 150° à 445° (0^{gr},0211 la prise d'essai étant de 0^{gr},4810) montre qu'il y a eu tranformation partielle en silice ; du carbone a déjà été brûlé, et alors que dans les autres essais, la quantité d'hydrogène trouvée par combustion est notablement plus grande que celle trouvée par action des alcalis, le fait inverse est observé pour la silicone préalablement chauffée à 445°.

Etant données les difficultés d'obtention de produits absolument secs, à moins d'un séjour extrêmement prolongé dans le vide sulfurique, les dosages volumétriques d'hydrogène devront donc seuls être envisagés si l'on veut déterminer la composition des silicones. Quant à la faible teneur en hydrogène des silicones obtenues avec le siliciure de fer fait par aluminothermie, elle s'explique facilement en admettant que l'action très prolongée à chaud de l'acide chlorhydrique doit décomposer le produit obtenu initialement : la silicone G 5 faite à froid contient plus d'hydrogène que la silicone G 5 faite à chaud.

En résumé, les silicones sont des composés ternaires renfermant de l'hydrogène ; elles se rapprochent des corps étudiés par Friedel et Ladenburg et représentent des exemples de substances comparables aux dérivés ternaires du carbone, avec substitution totale du silicium au carbone. L'examen des résultats que j'ai obtenus avec l'anhydride siliciformique impur montre que l'on est en présence d'un mélange d'anhydride siliciformique et d'hydrate silicioxalique (environ une partie du premier et 2 du second) ; de même les silicones que j'ai préparées peuvent être considérées comme des mélanges de même nature en proportions variables. Il

est certain qu'on n'arrive pas à des composés parfaitement définis par suite de la difficulté d'attaque des siliciures par l'acide chlorhydrique et du contact très prolongé entre la silicone, l'acide et l'eau qui en est la conséquence immédiate.

N° 110. — Action de l'ammoniac sur le strontium. Strontium-ammonium; par M. G. RÖDERER.

Le calcium et le baryum donnent, comme on le sait, avec le gaz ammoniac des ammoniums de formule $\text{Ca}(\text{NH}_3)^4$ (1) et $\text{Ba}(\text{NH}_3)^6$ (2). Le composé correspondant du strontium n'avait pas été préparé jusqu'à ce jour, et tous les auteurs étaient d'accord pour décrire le strontium comme un métal presque insoluble dans l'ammoniac liquide et ne fournissant pas de combinaisons avec celui-ci (3).

Dans ces conditions, nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher quelle est au juste l'action de l'ammoniac sur ce métal. Nous avons été guidé dans cette étude par les belles recherches sur les ammoniums alcalins exécutées par M. Joannis (4), et Mentrel (5), auquel nous avons du reste, le plus souvent, emprunté ses méthodes.

Avant d'exposer le détail de nos expériences, nous allons indiquer comment nous préparons notre ammoniac et décrire le dispositif expérimental employé.

L'ammoniac pur et sec nécessaire pour ces recherches était obtenu de la façon suivante : une solution saturée de chlorure de calcium ammoniacal était chauffée, de façon à fournir un dégagement régulier de gaz ammoniac que l'on desséchait en le faisant passer successivement sur de la chaux vive, de la potasse caustique et du sodium en fils. Le gaz absolument sec, et parfois mélangé d'un peu d'hydrogène, que l'on obtenait ainsi se liquéfiait dans un serpentín en verre, refroidi à -60° par un mélange d'acétone et d'acide carbonique solide. L'ammoniac liquide était

(1) GUNTZ, *C. R.*, 1898, t. 127, p. 693. — MOISSAN, *C. R.*, 1898, t. 127, p. 685.

(2) GUNTZ, *C. R.*, 1901, t. 133, p. 874. — MENTREL, *C. R.*, 1902, t. 135, p. 740. — Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Nancy, 1902.

(3) GORE, *Proceedings Roy. Soc.*, 1872, t. 20, p. 441. — *Ibid.*, 1873, t. 21, p. 140. — J. BRONN, *Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel*-Berlin, 1905.

(4) JOANNIS, *C. R.*, 1889, t. 109, p. 900, 965; 1890, t. 110, p. 238; 1891, t. 112, p. 392; 1891, t. 113, p. 795; 1892, t. 115, p. 820; 1893, t. 116, p. 1370, 1518; 1894, t. 118, p. 713. — Mémoires de la Soc. sc. phys. et nat. Bordeaux (4), 1895, t. 5, p. 217.

(5) MENTREL, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 1903, t. 29, p. 493.

recueilli dans un tube réservoir en acier, nickelé extérieurement, également refroidi, dans lequel on avait placé quelques fragments de soude fondue destinés à absorber toute trace d'humidité. La capacité de ce récipient était de 150 cc. environ. A sa partie supérieure était vissé un robinet à pointeau, portant un ajutage latéral servant au dégagement de l'ammoniac lorsqu'on dévissait la vis P. Les joints étaient rendus étanches par des rondelles de plomb.

L'appareil servant à faire réagir l'ammoniac sur le métal se composait d'un manomètre à air libre M, pouvant supporter deux atmosphères (pression qui n'est d'ailleurs jamais atteinte dans les expériences), communiquant d'une part avec le récipient A (en général un petit ballon de 15 cc. environ) où se fait la réaction, et d'autre part, par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies, soit avec le réservoir à ammoniac liquide, soit avec une trompe à mercure. Le manomètre portait un tube latéral, à robinet, permettant de recueillir, à un moment donné, les gaz contenus dans l'appareil, lorsque leur pression dépassait la pression atmosphérique.

Le débit de la trompe à mercure étant parfois insuffisant pour enlever rapidement l'ammoniac liquide, l'appareil était, par l'entremise d'un tube contenant du sodium en fils, en communication avec une trompe à eau, un joint au mercure étant intercalé sur le circuit. De plus, on pouvait, à volonté, faire rentrer de l'hydrogène ou de l'acide carbonique purs et secs dans l'appareil.

Le petit ballon A, servant aux expériences, était muni d'un robinet *r* parfaitement rodé. La tubulure latérale s'adaptait au manomètre par un joint à l'émeri J, l'ensemble fermant d'autant mieux que le vide était plus parfait dans l'appareil. Pour éviter une fuite dans les cas où la pression intérieure dépassait la pression atmosphérique, des élastiques réunissaient les petits crochets de verre *c* soudés sur les tubes.

En *a*, une tubulure latérale à robinet R² permettait de faire rentrer dans le récipient A des gaz quelconques, provenant du gazomètre G. Celui-ci était un flacon en verre, d'une capacité d'un litre environ; le goulot rodé était fermé par un bouchon de verre creux, également rodé, pour éviter tout espace nuisible. Par un robinet R⁴, il communiquait avec un tube contenant du sodium en fils, relié lui-même à R². Une goutte de mastic Golaz maintenait le bouchon en place et l'empêchait d'être soulevé par la pression du gaz contenu dans l'appareil. La tubulure latérale pratiquée à la partie intérieure du gazomètre était fermée par un bouchon de caoutchouc laissant passer un tube coudé qui s'élevait verticalement et se terminait par un entonnoir E.

Les différentes parties de l'appareil, tout en verre, étaient reliées entre elles par des tubes de plomb épais d'un millimètre environ, réunis aux tubes de verre à l'aide de mastic Gölaz.

Le volume de l'appareil, depuis et y compris le ballon A jusqu'au robinet R³, était de 42 cc. ; on voit donc que les variations de pression étaient très sensibles au manomètre. Pour faire une expérience, tous les robinets étant soigneusement enduits d'un mélange de vaseline et de paraffine, on dessèche l'appareil avec soin en y faisant le vide à la trompe à mercure et en en chauffant toutes les parties avec une petite flamme de gaz. Quand le vide barométrique est atteint, on ferme *r*, on remplit l'appareil de CO² et, le manomètre M étant revenu à la pression atmosphérique, on détache le petit ballon A. On le pèse ensuite, après avoir soigneusement débarrassé la tubulure de la graisse qui peut s'y trouver adhérente.

La pesée faite, on remet le ballon en place et on fait de nouveau le vide barométrique. Le vide atteint, on ouvre *r* et on remplit tout l'appareil de CO² pur et sec. Ceci fait, sans interrompre la communication avec l'appareil à CO², on soulève *r* et on introduit rapidement dans le ballon un petit fragment de strontium cristallisé que l'on a débarrassé, dans l'acide carbonique, de la couche superficielle d'azoture et d'oxyde qui se produit inévitablement à la surface des fragments de métal conservés en flacons souvent débouchés. On remet *r* en place, on interrompt l'arrivée d'acide carbonique, et on refait le vide. On constate que, dans ces conditions, le métal ne s'altère nullement. Il conserve son aspect brillant et sa couleur blanc d'argent.

Le vide de la trompe à mercure étant atteint, on opère comme il a été dit plus haut, et on pèse le ballon contenant le strontium. On a ainsi le poids du métal. Comme on connaît son titre en strontium, ceci fournit une première indication, contrôlée par le dosage du strontium dans le produit de l'expérience.

La pesée achevée, on remet le ballon en place et on refait le vide. Il ne reste plus ensuite qu'à faire entrer l'ammoniac dans l'appareil.

Ces précautions sembleront peut-être exagérées ; elles offrent, en tout cas, l'inconvénient d'allonger les expériences dans une forte proportion. Cependant, nous les avons toujours employées, car nous avons constaté par la pratique que le processus que nous venons d'indiquer était le seul permettant d'éviter, de façon rigoureuse, toute altération du métal.

Formation du strontium ammonium.

Si, sur du strontium cristallisé, refroidi à -70° par un mélange d'acétone et d'acide carbonique solide, on fait arriver lentement du gaz ammoniac pur et sec, on constate que celui-ci, tout en se liquéfiant, attaque le métal. Le fragment de strontium prend une coloration rouge feu, gonfle, se délite, et la quantité d'ammoniac liquéfié augmentant, fournit une masse bleu foncé, pâteuse, ayant des reflets cuivrés analogues à ceux de l'indigo solide. En même temps, il y a de petites projections de matière bleue sur les parois du ballon où se fait la réaction, et une sorte d'ébullition autour du métal non encore transformé. L'ammoniac continuant à se liquéfier, on obtient un liquide épais, bleu très foncé, surmonté d'une couche d'ammoniac liquide à peine teinté de bleu. Si on agite le récipient, les deux couches se mélangent pour donner un liquide mobile comme de l'eau, qui produit sur les parois des stries analogues à celles que fournirait du pétrole.

A -60° , on constate, au fond du ballon, la présence de petits globules huileux, bleu noir, constitués vraisemblablement par une solution saturée de strontium ammonium dans l'ammoniac liquide. La température s'élevant peu à peu, ces petits globules disparaissent; à -45° le liquide est homogène. Il a conservé son apparence huileuse, tout en étant très mobile.

Si, à cette température, on fait le vide au-dessus de la solution, on constate que la surface du liquide prend une coloration rouge mordorée, due à la formation d'une mince pellicule qui disparaît d'ailleurs par l'agitation. En continuant à faire le vide, on voit le volume du liquide décroître, la solution s'épaissit et sa tension de vapeur diminue. A un certain moment, le produit, devenu pâteux, grimpe le long des parois du ballon; de bleu foncé, il devient marron et disparaît enfin en laissant place à un composé solide rouge feu. A cet instant, la pression diminue brusquement; on a dans le ballon du strontium-ammonium retenant un peu d'ammoniac dissous.

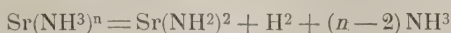
Si on continue à faire le vide, le produit rouge disparaît; il fait place à du strontium métallique qui, obtenu dans ces conditions, présente une teinte grise rappelant celle du potassium fraîchement coupé.

*Décomposition du strontium ammonium.**Amidure de strontium.*

Si on abandonne à lui-même, dans le vide, le strontium-ammonium préparé comme nous venons de l'indiquer, on constate qu'il

ne tarde pas à subir des transformations. On observe tout d'abord une augmentation progressive de la pression dans l'appareil, et si, faisant le vide, on analyse les gaz recueillis, on trouve de l'hydrogène mélangé à l'ammoniac. En même temps, le produit rouge feu prend, par endroits, une coloration bleue, puis il blanchit progressivement, et, si on poursuit l'expérience durant un certain temps, tout le composé rouge disparaît et on a finalement un produit blanc pulvérulent.

Il semble donc que le strontium-ammonium se décompose en donnant de l'amidure de strontium et de l'hydrogène suivant la réaction :



Pour vérifier cette hypothèse, il suffit d'analyser le produit. Dans ce but, après avoir fait le vide barométrique dans le ballon contenant le composé blanc, nous y laissons rentrer doucement une solution étendue d'acide chlorhydrique de titre connu. Dans ces conditions, le produit est progressivement décomposé, puisqu'il subit l'action de la vapeur d'eau avant d'être au contact de l'eau elle-même, et on évite les inconvénients que présenterait une attaque directe par l'eau. En effet, la réaction est assez violente pour provoquer les bris du récipient contenant l'amidure, rendant ainsi tout dosage impossible.

Le produit étant complètement dissous, on titre l'excès d'acide employé au moyen de soude N/4, l'hélianthine servant d'indicateur. On a ainsi l'alcalinité totale du produit. Un dosage de l'ammoniac par la méthode de Schloësing permet de déterminer le strontium par différence, et fournit en même temps l'occasion de vérifier la pureté du métal, puisqu'on l'a pesé avant l'expérience. On trouve ainsi :

$$\text{Sr } 0/0 : 74.0 \quad \frac{\text{NH}^3}{\text{alcalinité totale}} = 0.488$$

$$\text{Sr } 0/0 : 75.7 \quad \frac{\text{NH}^3}{\text{alcalinité totale}} = 0.465 \quad (1)$$

Les résultats un peu faibles trouvés dans ces analyses proviennent des pertes presque inévitables lorsqu'on manipule un produit aussi facilement décomposable.

(1) Le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{alcalinité totale}}$ est celui des nombres de centimètres cubes d'acide sulfurique N/4 saturant d'une part l'ammoniac, et, d'autre part, l'ammoniac et le strontium contenus dans le produit.

Cependant, ces chiffres nous permettent d'affirmer que nous sommes bien ici en présence d'amidure de strontium $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$, produit analogue aux amidures de calcium et de baryum, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ et $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$, et présentant d'ailleurs les mêmes propriétés.

Nous avons, pour nous rendre compte de la rapidité avec laquelle se fait cette transformation de l'ammonium en amidure, effectué quelques expériences. Du strontium-ammonium, préparé comme il a été dit plus haut, est abandonné à lui-même pendant un temps déterminé, une heure par exemple. L'expérience étant terminée, on ferme le robinet *r* du ballon où est contenu l'ammonium et on fait le vide à la trompe à mercure dans tout l'appareil, en recueillant les gaz. Si on détermine par l'analyse la proportion d'hydrogène contenue dans le mélange, on trouve, en tenant compte de la petite quantité de gaz restée dans le ballon à une pression connue, que :

A -30° , la formation d'amidure est négligeable. Le strontium-ammonium ne change pas d'apparence, et la pression qui existe dans l'appareil est sensiblement constante. A 0° , la quantité d'hydrogène est déjà appréciable, elle correspond à 3 cc., ce qui indique la formation de 0.01 gr. d'amidure.

A $+20^\circ$ on a 0.18 gr. d'amidure formé; au-dessus de cette température, la transformation devient très rapide et permet d'obtenir en quelques minutes de l'amidure, en faisant lentement un vide partiel au-dessus de l'ammonium qu'on chauffe progressivement.

On obtient ainsi un produit complètement blanc qui, préparé à $+50^\circ$, par exemple, ne contient plus de métal libre, ce dont on s'assure facilement en le refroidissant, et en constatant qu'il ne se forme plus aucun point rouge dans la masse.

Tensions de dissociation du strontium-ammonium.

La transformation du strontium-ammonium en amidure étant loin d'être négligeable, comme nous venons de l'indiquer, on conçoit que nous ayons dû en tenir compte dans la mesure des tensions de dissociation. En effet, l'hydrogène dégagé est en quantité suffisante pour produire des perturbations capables de fausser les mesures, étant donné le petit volume de l'appareil employé.

Nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant :

Le strontium-ammonium est préparé à basse température, et de telle façon qu'il contienne un petit excès de métal. Ceci est facile à

réaliser, comme nous l'expliquerons plus loin, lors de la détermination de la formule de l'ammonium. Le petit ballon A dans lequel on a effectué la préparation, est ensuite plongé dans un bain d'acétone maintenu à température convenable par de l'acide carbonique solide. Pour les températures au-dessus de 0° , nous avons utilisé un bain-marie contenant une quantité d'eau suffisante pour éviter les variations sensibles de température pendant la durée de l'expérience.

Le robinet r est ouvert, R^3 est fermé. Dans ces conditions, le volume total occupé par les gaz est de 42 cc. et les variations de pression sont très sensibles au manomètre. Dès que le ballon est immergé dans le bain, on voit la pression croître par suite de la dissociation et aussi du dégagement d'hydrogène. Au bout d'un certain temps, on lit la pression; on ferme r et, avec la trompe à mercure, on recueille les gaz contenus dans l'appareil. On y dose l'hydrogène. Comme on a eu soin de déterminer le volume du ballon et qu'on connaît la pression des gaz y contenus, il est facile de tenir également compte de l'hydrogène qu'ils renferment.

Ajoutons immédiatement, que pour des expériences de peu de durée, faites au-dessous de 0° , la correction est minime et presque négligeable.

Composition du strontium-ammonium.

Pour déterminer la formule du strontium-ammonium, nous avons analysé ce composé par la méthode de M. Joannis, en cherchant à diverses températures la composition du produit limite qui, en perdant une trace d'ammoniac, donne du strontium.

On prépare le strontium-ammonium vers -50° , puis, le ballon contenant le produit étant plongé dans un bain maintenu à température constante, on fait le vide jusqu'à ce que le produit soit devenu parfaitement rouge et soit déposé sur les parois du récipient.

A ce moment, soulevant le ballon du bain de manière que la portion supérieure de l'ammonium émerge de quelques mm., on en chauffe une petite surface avec le doigt; il se produit une plage métallique brillante, par suite de la dissociation du produit. Après avoir enlevé un peu d'ammoniac à la trompe, on replace le ballon dans sa position primitive, de façon à ce qu'il soit entièrement plongé dans le bain réfrigérant. La plage métallique disparaît, et tout le produit redevient mordoré. Si on répète plusieurs fois cette opération, il arrive un instant où la plage de strontium reste per-

manente. On se trouve alors en présence de strontium-ammonium contenant un petit excès de métal. En effet, si on laisse rentrer de l'ammoniac dans l'appareil, le produit reprend sa teinte rouge-feu; au contraire, si on continue à faire le vide, la plage métallique augmente d'étendue.

M. Joannis, pour analyser les ammoniums de sodium et de potassium qu'il a préparés, opérait par pesées successives, constatant ainsi quelle était la quantité d'ammoniac fixée par le métal dans les différents cas que nous venons d'envisager. On conçoit facilement que, à cause de la transformation en amidure, il ne nous ait pas été possible d'employer ce procédé. Nous avons utilisé la méthode d'analyse suivante, qui avait déjà servi à M. Mentrel (1) pour déterminer la formule du baryum-ammonium.

Le petit ballon où on a préparé l'ammonium est détaché de l'appareil, *r* étant fermé. On remplit d'eau sa tubulure latérale que l'on plonge ensuite dans un gobelet contenant de l'acide titré convenablement dilué. Le récipient étant renversé, et sa tubulure faisant un angle de 45° environ avec le fond du gobelet, on ouvre avec précaution le robinet *r* et on laisse pénétrer un ou deux cc. d'eau dans le col du ballon. On referme *r*. On constate que l'ammonium est rapidement décomposé par la vapeur d'eau; la décomposition, facile à suivre par suite du changement de couleur du produit, qui de rouge qu'il était, devient blanc, commence dans le col du ballon et se continue régulièrement jusqu'au fond. Quand toute trace de coloration rouge a disparu, on ouvre progressivement le robinet *r* et on achève de remplir le ballon. La décomposition s'achève, tout le produit se dissout et il ne reste plus qu'à doser, au Schloesing, l'ammoniac contenu dans la solution. Le strontium a été pesé avant l'expérience; on connaît son titre, et il est facile de calculer le poids de métal réellement employé. D'autre part, le volume du ballon A étant connu, ainsi que la pression qui existait dans l'appareil à la fin de l'expérience, on peut aisément calculer la quantité d'ammoniac qui restait dans le ballon sans être combiné. Cette quantité est d'ailleurs minime, et n'atteint jamais 1 milligramme.

Il est indispensable d'effectuer la décomposition du produit comme nous venons de l'indiquer, et ceci à cause de la violence avec laquelle il réagit. En effet, il s'enflamme à l'air et, au contact de l'eau, il est décomposé avec explosion.

(1) R. MENTREL, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, (1903) t. 29, p. 493.

Opérant comme il a été dit plus haut, nous avons trouvé, comme composition du strontium ammonium à différentes températures :

Températures.	Composition de l'ammonium.
— 60	Sr + 6,38 NH ³
— 45	Sr + 6,26 NH ³
— 23	Sr + 6,15 NH ³
0	Sr + 6,01 NH ³

On voit, en consultant ce tableau, que la teneur de l'ammonium en NH³ n'est pas constante; ce fait peut, d'ailleurs, être vérifié expérimentalement de façon très simple. L'ammonium contenant un petit excès de strontium métallique sous forme de plage brillante est plongé, le robinet *r* étant fermé, dans un bain plus chaud que celui où il a été préparé. Immédiatement, la plage de strontium disparaît, et tout le produit prend la teinte mordorée. Comme la quantité d'ammonium a augmenté, il est évidemment moins riche en ammoniac.

Ces faits semblent prouver que le produit rouge feu que nous avons désigné sous le nom de strontium ammonium ne représente pas, à proprement parler, ce composé, mais bien plutôt une sorte de « solution solide » résultant de la dissolution, en proportions variables suivant la température, d'ammoniac gazeux dans l'ammonium solide. Le sodium ammonium, ainsi que le composé correspondant du baryum, présente la même propriété (1).

Action de quelques gaz sur le strontium ammonium.

Depuis les belles recherches de M. Joannis sur les ammoniums alcalins, on sait que les dissolutions des métaux ammoniums dans l'ammoniac liquide permettent d'obtenir, par l'action de différents gaz, des composés le plus souvent très intéressants et différant complètement de ceux que fournirait l'action du gaz sur le métal.

Ayant constaté la solubilité relativement grande du strontium ammonium dans l'ammoniac liquide, nous avons recherché s'il ne nous serait pas possible d'obtenir des réactions analogues à celles que nous venons de signaler. Nous avons, dans ce but, fait réagir sur la solution du strontium ammonium l'oxyde de carbone, l'oxygène et le bioxyde d'azote.

L'appareil que nous avons employé est celui déjà décrit plus haut; les expériences se faisaient par la méthode suivante : le

(1) JOANNIS, *C. R.*, 1889, t. 109, p. 900. — R. MENTREL, Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Nancy, 1902.

gazomètre G est rempli sur la cuve à mercure de gaz aussi pur et aussi sec que possible, qu'on y faisait pénétrer par la tubulure inférieure, débarrassée de son bouchon. On reliait ensuite par un tube en plomb, fixé à l'aide de mastic Golaz, le gazomètre au robinet R², par l'intermédiaire d'un tube contenant du sodium en fils, puis on faisait le vide dans tout l'appareil et on fermait R².

La solution de strontium ammonium, préparée en A, était refroidie de façon à avoir une tension de vapeur aussi petite que possible. On versait ensuite avec précaution du mercure en E, amenant ainsi le gaz contenu dans le gazomètre à une certaine pression, puis, ouvrant R⁴ et R², on introduisait une certaine quantité de gaz dans l'appareil, le robinet R³ étant fermé pour diminuer l'espace nuisible.

On est averti de la réaction par le changement de couleur de la solution qui se décolore par suite de la transformation du strontium-ammonium. On ne considère toutefois la réaction comme terminée que lorsque l'absorption du gaz cesse de se produire, même lorsqu'on agite le ballon A maintenu à basse température.

A ce moment, on laisse la température s'élever progressivement, et on enlève au fur et à mesure l'ammoniac qui se dégage.

L'appareil étant revenu à la température ordinaire, on y fait le vide barométrique et on détache le petit ballon contenant le produit de la réaction, que l'on analyse.

Action de l'oxygène. — Si, sur la solution de strontium-ammonium maintenue à -55° , on fait arriver de l'oxygène pur et sec, l'absorption du gaz est assez rapide. On l'active d'ailleurs en agitant constamment, de manière à diviser le plus possible le précipité blanc, gélatineux, qui se forme. Sans cette précaution, et, surtout, si on opère en solution assez concentrée, ce précipité peut englober de petites portions d'ammonium, et les préserver contre l'attaque par l'oxygène.

La solution, qui était d'abord d'un bleu noir, devient bleu foncé, puis bleu pâle; finalement elle est complètement décolorée. On évapore l'ammoniac; il reste une poudre blanche n'en contenant plus trace.

Le produit est analysé en faisant rentrer dans le ballon, où on a fait le vide, de l'acide tiré qui dissout le produit sans dégagement gazeux et fournit une solution renfermant de l'eau oxygénée qu'on titre. L'oxygène actif de la solution est ensuite calculé en bioxyde de strontium Sr O^2 .

A — 55°, on a pour composition du produit :

SrO 0 0	80,4
SrO ² 0/0	19,6

Dans le but de voir si, à température plus élevée, on n'obtiendrait pas une proportion de bioxyde plus forte, nous avons répété l'expérience à — 40°.

A cette température, l'attaque de l'ammonium est beaucoup plus rapide; on pourrait donc, *à priori*, s'attendre à obtenir un résultat différent. Il n'en est rien, et l'analyse indique comme composition :

SrO 0/0.....	80,8
SrO ² 0/0	19,2

On voit donc que, contrairement à ce qui se produit avec les ammoniums alcalins, l'action de l'oxygène sur le strontium-ammonium ne fournit qu'une faible quantité d'oxyde supérieur, la proportion étant toutefois plus forte que dans le cas du baryum-ammonium.

Action de l'oxyde de carbone. — Lorsqu'on fait arriver sur du strontium-ammonium, dissous dans de l'ammoniac liquéfié et refroidi vers — 70°, de l'oxyde de carbone pur et sec on constate qu'il ne se produit pas immédiatement de réaction. Si on laisse la température s'élever peu à peu, tout en agitant, on remarque, vers — 45°, la formation d'un précipité grumeleux. La pression diminue dans l'appareil. On laisse rentrer CO et on continue à agiter jusqu'au moment où le liquide est décoloré.

En laissant l'appareil revenir lentement à la température ordinaire, on élimine progressivement l'ammoniac et on obtient une masse pulvérulente, à peine teintée de jaune d'ocre.

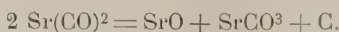
Nous avons analysé ce produit en déterminant l'augmentation de poids produite par la combinaison de l'oxyde de carbone à un poids connu de strontium. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

			Theorie pour Sr (CO) ²
Strontium 0/0.....	38,17	38,05	38,99
CO.....	61,83	61,95	61,01

Au contact de l'air humide, le strontium-carbonyle devient instantanément jaune serin; la vapeur d'eau l'attaque lentement. La solution dans l'eau est jaune et limpide.

Chauffé dans le vide, le produit noircit en se décomposant; cette

décomposition, non explosive, n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux : elle se fait suivant la réaction :



Le résidu est formé par de la strontiane et du carbonate de strontium pulvérulents, intimement mélangés à du carbone très divisé.

Action du bioxyde d'azote. — Lorsqu'on fait arriver du bioxyde d'azote sur la solution de strontium-ammonium contenue dans le petit ballon A, on constate que la réaction est excessivement lente. Il est nécessaire, pour obtenir une décoloration complète, de faire barboter le gaz dans la solution. On obtient alors un précipité gélatineux qui, par évaporation de l'ammoniac, fournit une poudre blanche.

On dissout cette poudre en introduisant un peu d'eau dans le ballon, l'opération se faisant comme nous l'avons indiqué plus haut, à propos de l'analyse du strontium-ammonium. De cette façon, la matière tombe bientôt en déliquescence, et on peut la dissoudre sans crainte de la voir se décomposer.

La solution, traitée par l'azotate d'argent, donne un précipité jaune que nous avons identifié avec l'hypoazotite d'argent. Le produit solide est donc constitué par de l'hypoazotite de strontium $\text{Sr}(\text{NO})^2$.

Action de l'ammoniac sur le strontium à haute température.

MM. Guntz et Mentrel (1) ayant montré que l'action de l'ammoniac sur le baryum vers 400° fournit avec la plus grande facilité de l'amidure de baryum $\text{Ba}(\text{NH}^2)^2$, nous avons cherché à préparer, par ce procédé, l'amidure de strontium $\text{Sr}(\text{NH}^2)^2$ que nous avons déjà réussi à obtenir par décomposition du strontium ammonium.

Nous avons bientôt constaté que la préparation de l'amidure en chauffant le strontium dans un courant d'ammoniac, si elle était facile à réaliser qualitativement, était presque impossible à réussir quantitativement.

Nous avons fait toute une série d'essais à différentes températures. Ceux-ci ne nous ayant donné que des résultats négatifs, nous nous contenterons de les résumer brièvement.

Lorsqu'on chauffe, dans un courant de gaz ammoniac pur et

(1) *B. Soc. Chim.*, 5^e série, 1903, t. 29, p. 578.

sec, du strontium métallique bien brillant, on constate que, vers 200°, le métal se ternit. Il se recouvre bientôt d'une couche d'un produit grisâtre, tandis qu'un gaz insoluble dans l'eau se dégage abondamment.

Nous avons recueilli et analysé ce gaz, et nous avons constaté qu'il était formé d'un mélange d'hydrogène et d'azote dans le rapport $H/N=3$, provenant vraisemblablement de la décomposition de l'ammoniac que l'on fait passer dans l'appareil. En effet, le volume gazeux recueilli est de beaucoup supérieur à celui qu'aurait pu fournir une décomposition d'amidure en azoture d'après la formule



accompagnée de la décomposition de l'ammoniac mis en liberté.

Le produit solide restant dans la nacelle a été analysé. Nous avons constaté qu'il était formé d'un mélange d'amidure et de strontium non attaqué, la transformation n'étant que partielle, même au bout de trois heures de chauffe.

A 800°, on obtient un produit grisâtre, teinté de jaune, constitué par un mélange d'azoture et d'hydruure de strontium. La proportion d'hydruure augmente si on élève la température. On constate, pendant toute la durée des expériences, le dégagement d'un mélange d'hydrogène et d'azote.

On voit par ces quelques indications que le strontium se comporte exactement comme le calcium lorsqu'on le chauffe dans l'ammoniac. Comme lui, il donne des produits de composition variable suivant la température à laquelle on opère, sans cependant jamais fournir d'amidure pur, comme le fait si facilement le baryum.

N° 111. — Sur la solubilité des malates alcalino-terreux dans l'eau par MM. H. CANTONI et M. BASADONNA.

Récemment M. Vecchiotti et l'un de nous (1) ont étudié l'action de l'ammoniaque sur les solutions de différentes concentrations des malates de baryum, de strontium et de calcium, à différentes températures. Les recherches qui font l'objet de cette note, font suite à celles analogues, entreprises lors de la préparation des malates alcalino-terreux.

La propriété caractéristique du bimalate de calcium, d'être diffi-

(1) H. CANTONI et VECCHIOTTI, *Gaz. Chim. Ital.*, 1903, t- 33, p. 2.

cilement séparable du liquide au sein duquel il prend naissance, nous l'avons constatée, soit pour le malate de calcium, soit pour les malates de baryum et de strontium, tout en étant moins accentuée pour les deux derniers sels. Iwig et Hecht (1) supposent pour expliquer ce fait, la formation successive de plusieurs sels, peut-être plus ou moins hydratés et possédant un coefficient de solubilité différent. Ils admettent, en outre, que ce fait est produit par l'effet d'une lente polymérisation de la solution, en supposant le produit polymérisé moins soluble que la forme simple.

On obtient plus facilement un précipité, en additionnant à la solution du malate d'ammonium, du chlorure de strontium ou de baryum que du chlorure de calcium ; il semblerait, d'après cela, que le malate de calcium serait plus soluble que les deux autres sels, au contraire, comme on le verra par la suite, c'est le moins soluble des malates alcalino-terreux. C'est à cause de cette propriété que nous avons eu des difficultés lors de la préparation des malates alcalino-terreux.

La littérature (2) sur les malates alcalino-terreux est passablement riche, mais malheureusement parsemée de travaux contradictoires.

Nous ne donnerons ici que les résultats que nous avons obtenus sur la solubilité des malates de calcium, baryum et strontium dans l'eau et à différentes températures, ainsi que quelques essais sur le dosage de l'acide malique. Les recherches sur la décomposition des malates métalliques par différentes solutions des sels ammoniacaux en fonction du temps, de la concentration et de la température seront l'objet d'un mémoire que nous comptons publier prochainement.

Préparation des sels

Malate de baryum. — Nous l'avons obtenu en mélangeant une solution de chlorure de baryum purifié préalablement par le procédé de Richards (3), avec une solution suffisamment concentrée

(1) IWIG et HECHT, *A.*, t. 233, p. 169.

(2) *Liebig. A.*, t. 5, p. 148. — *Liebig. A.*, t. 38, p. 261. — BRACONNOT-EMELIN, *Dict.*, t. 5, p. 346. — ROSE et WINKLER, *Pogg.*, t. 31. — LASSAIGNE, *Ann. Ch. Ph.*, t. 51, p. 331. — TRAUBE H., *Zeit. f. Kryst.*, t. 31, p. 161. — KAMMERER, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1868, t. 103, p. 190. — MASSOL, *Bull. Soc. Ch.*, 1892, (3), t. 7, p. 151. — PASTEUR, *Ann. Ch. Ph.*, (3), t. 34, p. 30. — BERTAGNINI, *Jahrb. f. Ch.*, 1855, p. 478. — DESSAIGNE, *A.*, t. 117, p. 134. — SCHMOGER, *J. f. prakt. Ch. N. F.*, t. 24, p. 38. — SCHMOGER, *B.* t. 14, p. 207.

(3) *Zeit. anorg. Chem.*, 1894, t. 6, p. 95

de malate d'ammonium. On a obtenu un volumineux précipité blanc qui se redissout en partie en élevant la température. Après avoir concentré la solution au bain-marie jusqu'à formation de pellicules brillantes à la surface du liquide, nous avons obtenu par refroidissement, des aiguilles cristallines blanches. Le lavage se fait à froid car ces cristaux sont passablement solubles dans l'eau chaude. Le malate de baryum obtenu a été séché à la température de 110° et conservé sous la cloche à acide sulfurique dans laquelle fut pratiquée le vide.

Malate de calcium. — Il a été préparé suivant des indications données par Pasteur (1). Nous avons obtenu un meilleur rendement en chauffant le mélange de chlorure de calcium et de malate d'ammonium à 100° , qu'en précipitant le malate de calcium de sa solution par l'alcool absolu. Le sel obtenu a été séché à 180° , puis conservé pendant plusieurs jours dans une cloche à acide sulfurique.

Malate de strontium. — D'après Braconnot (2), ce sel s'obtient en traitant l'acide malique par une solution d'hydrate de strontium et en concentrant fortement la solution. Nous l'avons obtenu en mélangeant, comme nous l'avons toujours fait, le chlorure alcalino-terreux à la solution du malate d'ammonium. Par l'addition d'alcool absolu, il s'est formé un volumineux précipité blanc et floconneux. Celui-ci recueilli et lavé à l'alcool a été séché à la température de 110° et placé pendant un temps assez long sous la cloche à acide sulfurique dans laquelle le vide fut fait. Le sel ainsi obtenu est une poudre blanche, très fine et légère ; examiné au microscope, il présente une structure cristalline.

— Les différents sels ont été analysés en les pesant à l'état de sulfate.

On pèse le malate alcalino-terreux dans un creuset de platine taré, puis on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique concentré et on chauffe pendant quelques instants au bain-marie jusqu'à disparition des vapeurs. A ce moment, on ajoute la quantité nécessaire d'acide sulfurique en évitant de toucher avec le liquide les parois du creuset, on chauffe ensuite au bain d'air pour chasser le léger excès d'acide sulfurique, on calcine directement au bec Têclu et on pèse à poids constant.

(1) *Ann. Ch. Ph.*, (3), t. 34, p. 57.

(2) *Gmelin's. Handbuch*, t. 5, p. 143.

Détermination du coefficient de solubilité. — Le coefficient de solubilité des malates alcalino-terreux dans l'eau a été déterminé au moyen d'un appareil qui permet de maintenir en continuelle agitation le sel insoluble et le dissolvant à une température constante pendant plusieurs heures. Chaque détermination a duré environ 8 à 10 heures. Afin de s'assurer qu'après ce laps de temps les solutions obtenues étaient saturées, nous avons fait des prises d'essai à 2 heures d'intervalle. Pour chaque température, nous avons analysé plusieurs prises ; lorsque les résultats variaient, nous avons complètement répété l'opération. Par le calcul, nous avons ramené le volume du ballon à 15° c. en prenant comme coefficient de dilatation moyen du verre 0,000024.

Résultats expérimentaux.

TEMPÉRATURES.	GRAMMES DE MALATE ALCALINO-TERREUX DANS 100 CC. DE SOLUTION.					
	MALATE DE CALCIUM.		MALATE DE BARYUM.		MALATE DE STRONTIUM.	
18°	0,9424 0,9376 } 0,9400		18°	0,8708-0,8708	18°	0,4120-0,4120
28°	0,8394 0,8418 } 0,8406		28°	0,9032 0,9044 } 0,9038	35°	1,0372 1,0354 } 1,0363
35°	0,8222 0,8258 } 0,8240		31°	0,9012 0,8998 } 0,9005	55°	2,4298 2,4892 } 2,4595
39°	0,8124 0,8198 } 0,8161		35°	0,8943 0,8956 } 0,8952	70°	3,3582 3,3614 } 3,3598
55°	0,8074 0,8038 } 0,8056		45°	0,9086 0,9104 } 0,9095		
70°	0,7976 0,7928 } 0,7952		55°	0,9806 0,9820 } 0,9813		
79°	0,7582 0,7560 } 0,7571		70°	1,0398 1,0420 } 1,0409		
90°	0,7546 0,7376 } 0,7461		80°	1,0430 1,0444 } 1,0437		

TABLEAU.

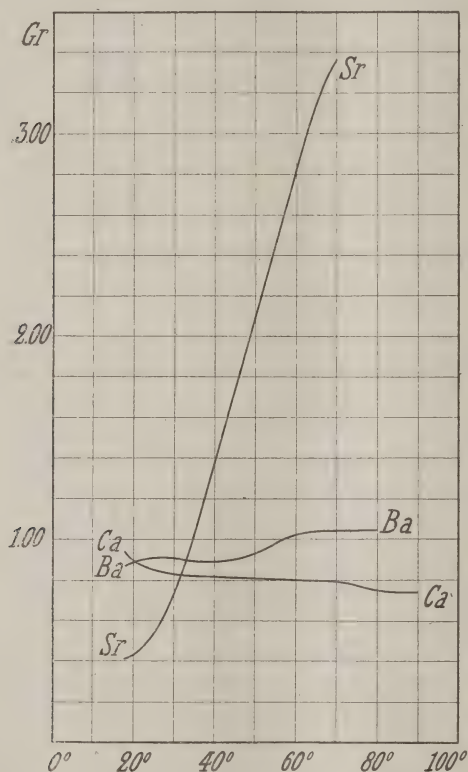
Valeurs interpolées.

TEMPÉRATURES.	GRAMMES DE MALATE ALCALINO-TERREUX DISSOUTS DANS 100 CC. DE SOLUTION.		
	MALATE DE CALCIUM.	MALATE DE BARYUM.	MALATE DE STRONTIUM.
20°.....	0,9075	0,8825	0,4475
25°.....	0,8370	0,9012	0,5500
30°.....	0,8350	0,9027	0,7525
35°.....	0,8240	0,8952	1,0363
40°.....	0,8160	0,8965	1,3850
45°.....	0,8117	0,9092	1,7425
50°.....	0,8090	0,9415	2,0980
55°.....	0,8036	0,9810	2,4595
60°.....	0,8045	1,0108	2,8212
65°.....	0,8012	1,0310	3,1475
70°.....	0,7952	1,0409	3,3598
75°.....	0,7750	1,0430	—
80°.....	0,7542	1,0437	—
85°.....	0,7432	—	—
90°.....	0,7400	—	—

Conclusions. — Il résulte de l'examen des chiffres obtenus, que c'est le sel de strontium qui est de beaucoup le plus soluble. Sa solubilité augmente énormément avec l'accroissement de la température. En effet, à 18° seulement 0.412 gr. de sel se sont dissous dans 100 ^{cm}3 de solution, tandis qu'à 70° le coefficient de solubilité est environ 8 fois plus fort et atteint 3^{gr} 36. Le malate de calcium est des 3 alcalino-terreux, le moins soluble, et sa solubilité dans l'eau diminue avec l'accroissement de la température. Les différences sont ici relativement petites. Le sel de baryum a une solubilité qui augmente très légèrement avec l'accroissement de la température. A 18° l'on obtient 0,8708 gr. de sel dissous dans 100 ^{cm}3 de solution, et 1^{gr} 0437 à 80°, ce qui représente une différence de 0,17 pour une variation de 60° dans la température. A 90°, c'est le malate de calcium qui est le moins soluble, tandis qu'à 18°, c'est le plus soluble. Ce qui frappe de prime abord en examinant le graphique représentant les courbes donnant les solubilités des 3 malates alcalino-terreux, c'est l'immense différence qu'il y a entre l'allure des courbes du calcium et du baryum, et celle du strontium. En effet, les deux premières sont presque horizontales à côté de celle du strontium qui s'approche de la verticale. Ces 3 courbes n'ont aucune analogie entre elles.

Le malate de calcium a une courbe de solubilité qui décroît assez

rapidement avec l'augmentation de la température jusqu'à environ 35°. Depuis, la diminution est plus petite, la courbe tend à s'approcher de l'axe des X jusqu'à environ 68°. A cette température, la courbe diminue plus fortement jusqu'à 90°. Les 2 tronçons de courbe situés entre 18 et 35°, et 68 et 90° sont à peu près parallèles. On peut expliquer l'allure décroissante de cette courbe en

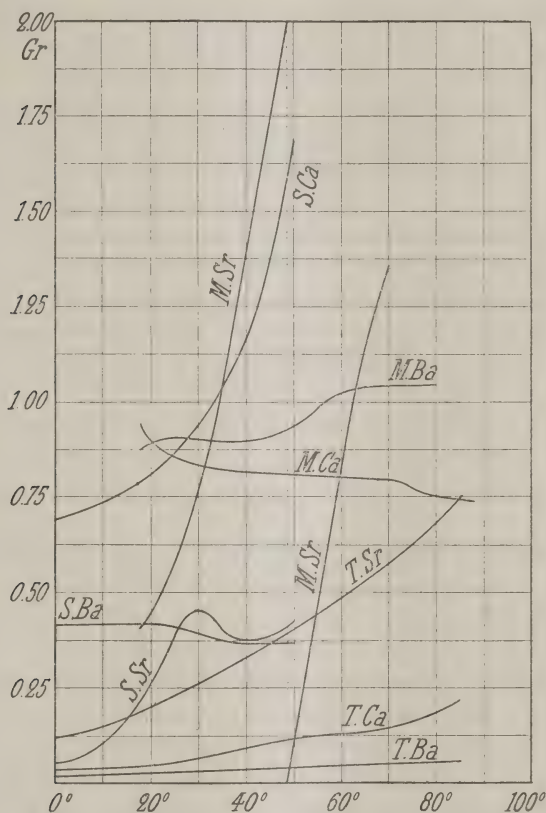


supposant la formation successive de plusieurs malates de calcium, cristallisant avec un nombre différent de molécules d'eau et difficilement séparables de leur solution.

En effet, nous savons qu'en préparant un malate de calcium en neutralisant à froid l'acide malique par le lait de chaux, on obtient un sel avec trois molécules d'eau, tandis qu'une solution obtenue de la même façon, mais qui a été chauffée, laisse déposer des cristaux, ayant un nombre de molécules d'eau plus petit. Il est donc possible qu'en mettant du malate de calcium anhydre dans

de l'eau à 18°, il s'hydrate en fixant un certain nombre de molécules d'eau.

Par l'accroissement de la température, ce nombre de molécules d'eau diminue, et, à environ 35° jusqu'à 70°, nous pouvons supposer que nous sommes en présence d'un sel ayant un nombre de



molécules plus petit que celui à 18°. Enfin, entre 68° et 90°, ce sel perd encore de l'eau de cristallisation et est, par conséquent, encore moins soluble. Nous pouvons admettre les sels suivants :

Entre 18° et 35°.....	$\text{CaH}^4\text{C}^4\text{O}^5 + \text{A} \cdot \text{H}^2\text{O}$
Entre 35° et 68°.....	$\text{CaH}^4\text{C}^4\text{O}^5 + \text{B} \cdot \text{H}^2\text{O}$
Entre 68° et 90°.....	$\text{CaH}^4\text{C}^4\text{O}^5 + \text{C} \cdot \text{H}^2\text{O}$

ou $\text{A} > \text{B} > \text{C}$

En effet, on connaît jusqu'à quatre sels de calcium cristallisant

avec une, deux (1), deux et demi (2), et trois (3) molécules d'eau.

La courbe représentant la solubilité du malate de baryum pourrait être divisée en 3 parties. De 18 à 28°, la courbe augmente avec l'accroissement de la température. De 28 à 38°, elle diminue légèrement quoique la température augmente. Depuis, elle croît assez fortement jusqu'à 80°. Il est possible que le malate de baryum change facilement en solution, le nombre de ses molécules d'eau, et, en effet, la littérature donne 2 sels hydratés, l'un avec une, l'autre avec 2 molécules d'eau.

Le sel de strontium est celui des 3 malates alcalino-terreux qui possède le sel cristallisant avec le plus grand nombre de molécules d'eau $C_4H_4O_5Ca5H_2O$. L'allure que prend la courbe, représentant la solubilité de ce sel, ne présente pas d'anomalie.

Si nous examinons maintenant le tableau où nous avons réuni les courbes, représentant les solubilités dans l'eau des succinates (4), malates et tartrates (5), nous constatons que ce sont les 3 tartrates qui sont les moins solubles ; tandis que ce sont : le malate de strontium et le succinate de calcium qui sont les plus solubles. Le malate de calcium et le succinate de baryum sont les 2 seuls sels qui possèdent une solubilité qui diminue avec l'accroissement de la température.

Il ne résulte de nos chiffres aucune ressemblance entre ces différents sels.

Ceci provient peut-être du nombre variable de molécules d'eau avec lequel ces sels cristallisent.

Les essais que nous avons faits sur les méthodes de dosage, nous ont donné des résultats absolument négatifs.

Afin de pouvoir comparer les différentes méthodes, nous sommes partis d'une solution connue d'acide malique. Cette solution a été titrée au moyen d'une solution de soude caustique, titrée à son tour par une solution d'acide chlorhydrique, qui a été titrée elle-même par du nitrate d'argent ; de cette façon, nous pouvons compter sur le titre de notre solution d'acide malique. Elle contenait 14^{gr} 606 d'acide malique par litre.

Le dosage de cet acide par oxydation au moyen du permanganate de potasse en solution acide, nous a procuré des résultats

(1) HAGEN.

(2) HAGEN.

(3) IWIG et HECHT, *loc. cit.* — DESSAIGNES et CHAUTARD, *Journ. de pharm.*, t. 13, p. 243. — DESSAIGNES CHAUTARD, *Journ. de Pharm.*, t. 13, p. 243. — DESSAIGNES CHAUTARD, GMELIN, *dict.*, t. 5, p. 346.

(4) H. CANTONI et DIOTALEVI, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, p. 27.

(5) H. CANTONI et M^{lle} ZACHODER, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, p. 1121 ; 190 p. 747.

absolument discordants. En effet, le nombre de cm^3 de permanganate pour un nombre donné de cm^3 de la solution de l'acide malique, suivant les conditions de l'expérience, varie constamment. Il faut opérer l'oxydation à l'ébullition, et, suivant la température à laquelle on opère, la quantité de permanganate nécessaire, n'est pas toujours la même pour une quantité constante d'acide malique. En outre, la fin de la réaction est difficilement atteinte, car, à ce moment, l'oxydation devient extrêmement lente. Enfin, suivant le temps que l'on emploie pour laisser couler la quantité de permanganate nécessaire à l'oxydation complète de la quantité d'acide malique employé, les chiffres obtenus varient. Ces anomalies sont des causes d'erreur suffisantes pour écarter des dosages de l'acide malique, la méthode par oxydation.

Nous avons encore essayé d'opérer indirectement, c'est-à-dire en ajoutant à une quantité connue d'acide malique, un nombre déterminé de cm^3 de la solution de permanganate, puis, après adjonction de l'acide sulfurique, et après avoir porté le tout à une température voisine de celle de l'ébullition, déterminer l'excès de permanganate employé au moyen d'une solution titrée d'acide oxalique. Voici les résultats que nous avons obtenus :

Acide malique.	KMnO_4 . cc	Acide oxalique.	KMnO_4 employé. cc
10 cc.....	10,4	5,5	4,00
10 cc.....	11,2	6,1	4,06
10 cc.....	10,0	4,5	4,74
10 cc.....	7,2	2,0	4,80
10 cc.....	10,6	4,3	5,60

Nous avons fait une autre série de titration, en ajoutant à peu près la quantité nécessaire de permanganate pour oxyder l'acide malique employé ; nous avons terminé la titration, puis nous avons ajouté, après lecture, un excès de KMnO_4 , porté la solution à une température voisine de celle de l'ébullition, puis nous avons titré par l'acide oxalique jusqu'à décoloration. Les résultats obtenus sont les suivants :

Acide malique.	KMnO_4 nécessaire. cc	KMnO_4 en excès. cc	Acide oxalique. cc	KMnO_4 employé. cc
10 cc.....	5,00	1,5	1,3	5,00
10 cc.....	5,2	2	1,7	5,21
10 cc.....	5,1	1,4	1,1	5,213
10 cc.....	5,4	1,4	1,2	5,4
11 ^{cc} ,5.....	4,8	1,7	1,3	4,98
12 cc.....	5,9	1,5	1,3	5,88
12 ^{cc} ,5.....	6,5	1,4	1,1	6,613
13 cc.....	6,5	2,2	2	6,36
14 cc.....	6,7	0,3	0,3	6,65

En titrant directement, voici les chiffres que nous avons obtenus :

Acide malique.	KMnO ⁴ .	Acide malique.	KMnO ⁴ .
	cc		cc
10 cc.....	4,5	10 cc.....	5,20
40 cc.....	4,8	10 cc.....	5,30
40 cc.....	5,10	10 cc.....	5,30
40 cc.....	5,45	10 cc.....	5,40
10 cc.....	5,20	10 cc.....	5,70

Nous avons fait d'autres essais en décolorant cette fois le mélange de permanganate et d'acide sulfurique par l'acide malique. Les résultats sont très mauvais.

Nous avons encore effectué des titrations en présence de sulfate de manganèse et d'autres sels, mais nous n'avons pas observé d'avantages.

Micko (1) ainsi que Denigès (2) ont aussi étudié l'oxydation des acides citrique et malique. Ce dernier acide traité à chaud par le permanganate de potasse, donne de l'aldéhyde et le liquide se décolore ; mais cette oxydation devient à un moment donné excessivement lente et par là le point final de l'opération est difficilement atteint.

Les méthodes employées pour le dosage de l'acide malique se ressemblent dans les grandes lignes, à part quelques légères modifications soit dans la manipulation, soit dans le choix du réactif. Comme on le sait, les acides tartrique et succinique sont précipités par l'hydrate de baryum, puis la solution rendue légèrement acétique est précipitée par l'acétate de plomb en présence d'alcool. Le malate de plomb est lavé, séché et pesé. Cette méthode est modifiée par Chucith-Hipe (3), Miko (4), Lenz (5), Girard Lindet (6). Hilger (7) a imaginé une méthode basée sur la réduction du chlorure de palladium à l'état métallique, par l'acide malique.

Nous avons fait quelques dosages en précipitant l'acide malique par l'acétate de plomb, mais nous avons obtenu de mauvais résultats. En lavant à l'eau et en filtrant 1 heure après la précipitation, les chiffres s'approchaient de 58 0/0 à 60 0/0. En suivant autant

(1) *Zeit. f. anal. Ch.*, t. 31, p. 465.

(2) *Zeit. f. anal. Ch.*, t. 10, p. 121.

(3) *Zeit. f. anal. Ch.*, t. 21, p. 534.

(4) *Zeit. f. anal. Ch.*, t. 31, p. 465.

(5) *Zeit. f. anal. Ch.*, t. 21, p. 425.

(6) *Bull. Soc. Ch.*, t. 19, p. 585.

(7) *Zeit. f. anal. Ch.*, t. 41, p. 770.

que possible les modifications apportées par les différents expérimentateurs, nous avons obtenu 91,44 0/0 comme chiffre le plus élevé. Le dosage précis de l'acide malique, lorsqu'il se trouve en présence d'autres acides, est une opération pour ainsi dire impossible.

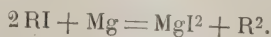
Il serait donc utile de connaître, pour établir une base certaine au dosage de cet acide, la solubilité de plusieurs malates métalliques, soit dans l'eau, dans l'alcool, dans les acides organiques, dans des solutions salines et dans plusieurs autres dissolvants.

(Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève.)

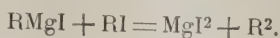
N° 112. — Préparation du triphénylméthane par l'action du chloroforme, ou du chlorure du benzylidène sur le bromure de phénylmagnésium par M. A. REYCHLER.

Tissier et Grignard (1) ont fait remarquer que l'action du magnésium sur les halogénures d'alcyles peut prendre deux directions différentes et donner, non seulement des combinaisons du type RMgI , mais aussi des hydrocarbures RR ; et que cette dernière réaction, qui n'est que très accessoire lorsque R représente du méthyle ou de l'éthyle, prend de plus en plus d'importance à mesure que s'allongent les chaînes hydrocarbonées (2).

Houben (3) admet que la production d'hydrocarbures est probablement aussi directe que possible :



et ne résulte pas d'une transformation secondaire



Car, dit-il, lorsqu'on a fait bouillir même assez longtemps une solution étherée d'un halogénure organomagnésien avec une quantité calculée d'un bromure ou d'un iodure d'alcyle, on n'observe pas la présence d'une quantité d'hydrocarbure supérieure à celle qui peut avoir pris naissance dans la préparation préalable du composé organomagnésien. — (Le même auteur a toutefois constaté qu'une élévation de température, possible seulement après

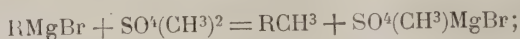
(1) *C. R.*, t. 132, p. 835; *Chem. Centralblatt*, 1901, t. 1, p. 999; *Ann. Chim. Phys.* t. 24, p. 453.

(2) Elle se fait pour 10 à 15 0/0 dans le cas du bromure d'iso-amyle, pour 30 à 35 0/0 dans le cas du bromure de benzyle, et pour 50 0/0 dans le cas d'un iodure d'hexyle.

(3) *D. ch. G.*, t. 36, p. 3084.

l'évaporation complète ou presque complète du dissolvant étheré, peut éventuellement provoquer la réaction que nous avons en vue).

Je n'allongerai pas cette entrée en matière en insistant sur les travaux de Werner et Zilkens (1) et de Houben (2) concernant l'action du sulfate neutre de méthyle sur les halogénures organomagnésiens, et la synthèse d'hydrocarbures d'après la formule



et passe directement à la description de mes propres recherches qui ont pour objet de prouver que certains halogénures sont loin de partager à l'égard des combinaisons organomagnésiennes l'indifférence dont font preuve les iodures et bromures de radicaux alcooliques monovalents.

I. — Le bromure de phénylmagnésium et le chloroforme.

Dans une fiole munie d'un entonnoir à robinet et d'un réfrigérant à reflux, on fait agir sur 6^{gr},2 de magnésium, additionné d'éther sec et d'une trace d'iode, des doses successives d'une solution étherée de 40 gr. de bromobenzène. L'attaque du métal est énergique et provoque bien vite l'ébullition de l'éther.

Après l'addition de la totalité du réactif bromé, on chauffe tout doucement pendant quelques minutes; puis on introduit par quantités successives une solution étherée de 10^{gr},3 de chloroforme. L'action de ce dernier se manifeste par une nouvelle ébullition spontanée de l'éther et par la formation d'un abondant dépôt cristallin (3).

Exécutant ensuite le traitement habituel (addition d'eau, puis d'eau acidulée, lavages et séparation de la couche étherée) on obtient une solution qu'il ne reste plus qu'à évaporer pour isoler le produit de la synthèse. Ce dernier se présente sous la forme d'une matière jaunâtre, presque entièrement cristalline.

En partant de 40 gr. de bromobenzène j'ai obtenu 16^{gr},6 de produit brut, fusible vers 78 à 84°, et consistant presque exclusivement en *triphénylméthane*. Le rendement de l'opération est donc de 70 à 80 0/0.

Par une seule cristallisation dans l'alcool, j'ai fait monter le point de fusion à 90°. Et en distillant du produit brut j'ai obtenu vers

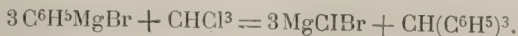
(1) *D. ch. G.*, t. 36, p. 2116.

(2) *D. ch. G.*, t. 36, p. 3083.

(3) Le poids total de l'éther employé peut atteindre 80 gr.

354° (non corr.) de l'hydrocarbure absolument incolore, fusible à 93°, et capable de former avec du benzène de cristallisation la combinaison fusible à 76-77°.

La réaction dont il vient d'être rendu compte peut donc être représentée par l'équation chimique



II. — Le bromure de phénylmagnésium et le chlorure de benzyliène

En une préparation semblable à la précédente j'ai employé : 6^{gr},5 de magnésium, 40 gr. de bromobenzène, une trace d'iode, 20^{gr},6 de chlorure de benzyliène, et environ 80 gr. d'éther; et pendant la deuxième phase de l'opération j'ai régularisé les échanges en soutenant constamment, par de la chaleur extérieure, l'ébullition de l'éther (1).

L'ensemble des manipulations a duré à peine une couple d'heures, et le traitement ultérieur m'a fourni une solution éthérée dont l'évaporation laissa 24^{gr},5 d'un résidu huileux, jaunâtre. Ayant remarqué la formation lente de quelques cristaux, j'ai dissous le tout dans du benzène chaud, et le lendemain j'ai pu recueillir 8^{gr},5 de cristaux renfermant du benzène combiné, fusibles à 67-69°.

Après l'élimination du benzène, des traitements à l'alcool m'ont permis de reconnaître la présence de deux substances :

(a) Une petite quantité (0^{gr},7 environ) de *tétraphényléthane*, fusible à 209°. Ce corps est quasi insoluble dans l'alcool bouillant et facile à isoler par la filtration des solutions alcooliques chaudes. Il se dissout assez facilement dans le benzène et forme avec ce dissolvant une combinaison cristalline efflorescente. Oxydé par l'acide chromique en solution acétique bouillante, il m'a fourni (par l'addition d'eau) une substance qui est restée huileuse pendant une couple de jours mais s'est instantanément prise en masse au contact d'un petit cristal de *benzophénone* (modification stable).

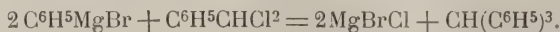
b) Une bonne quantité de *triphénylméthane*, fusible à 91-93° et distillable à 350-352 (non corr.). Les queues de distillation renfermaient des traces d'une matière huileuse et jaunâtre.

Admettant que les 8^{gr},5 de cristaux traités aient été constitués,

(1) J'avais appris, à mes dépens, que le chlorure de benzyliène agit assez paresseusement, et qu'un opérateur impatient risque de voir des doses accumulées du réactif déterminer une ébullition qui, pour être tardive, n'en est que plus violente.

d'une manière très prépondérante bien que non exclusive, par la combinaison $(C^6H^5)^3CH.C^6H^6$, le rendement de la préparation serait d'environ 21 0/0. Mais ce résultat ne représente qu'un minimum, car il est certain qu'une importante quantité de triphénylméthane est restée dissoute dans la liqueur-mère benzénique.

Quoi qu'il en soit, il paraît établi que le bromure de phénylmagnésium et le chlorure d'éthylidène sont aptes à réagir d'après l'équation :



Quant au tétraphénylthane, il peut résulter de l'attaque d'un produit intermédiaire $(C^6H^5)^2CHCl$ par un peu de magnésium échappé à l'action du bromobenzène.

III. — Communications diverses.

Le tétrachlorure de carbone agit sur le bromure de phénylmagnésium (dissous dans l'éther) avec une violence difficile à maîtriser.

Le trichlorure de benzényle agit énergiquement, avec formation d'un abondant dépôt cristallin. Mais le traitement ultérieur ne fournit qu'un produit gluant, dont l'étude promet d'être fort difficile.

Les parties les plus volatiles (bouillant à 41-42°) du chlorure de méthylène commercial n'agissent probablement que par le chloroforme qu'elles contiennent. Toujours est-il que, pour 40 gr. de C^6H^5Br employés, je n'ai obtenu que 4^{gr},4 de produit brut, et que ce produit renfermait du triphénylméthane.

D'autre part le chloroforme détermine une élévation de température et la formation d'un abondant précipité blanc lorsqu'on le laisse agir pendant quelque temps sur une solution étherée, pas trop diluée, de bromure d'éthylmagnésium.

L'auteur se propose d'examiner de plus près l'action du chloroforme sur certaines substances du type $RMHg$, R représentant un radical alcoolique, primaire, secondaire ou tertiaire. — Il annonce aussi la publication très prochaine d'un mémoire ayant trait au mécanisme des réactions qui produisent les combinaisons organomagnésiennes, et à l'influence retardatrice ou paralysante que peut exercer sur ces réactions la présence de petites doses de chloroforme, de tétrachlorure de carbone, d'acétone, etc.

N° 113. — Sur la phényluréthane de l'arnidiol;
par M. T. KLOBB.

Dans une note antérieure, on a pu voir que l'*arnidiol*, principe neutre des fleurs d'*arnica montana*, doit être considéré comme un alcool bivalent, le premier représentant de cette classe parmi les phytostérols actuellement isolés (1). Il renferme 2 atomes d'oxygène, il est insoluble dans la potasse, ce qui exclut les phénols, et il donne des dérivés diacétique et dibenzoïque dont l'analyse et la cryoscopie conduisent, ainsi que pour l'alcool lui-même, à l'une des deux formules $C^{28}H^{46}O^2$ ou $C^{29}H^{48}O^2$.

On obtient avec de bons rendements la phényluréthane de ce phytostérol en le chauffant pendant 1/2 heure au B.-M. avec la quantité théorique d'isocyanate de phényle en solution dans le benzène. On chasse le dissolvant par distillation (si on laisse refroidir la solution benzénique, elle se prend en une masse gélatineuse blanche); le résidu épais, sirupeux, est redissous dans l'éther et abandonné à lui-même. La première fois, le produit est resté liquide pendant un temps assez long, mais plus tard il a suffi d'amorcer : il se fait une cristallisation qu'on laisse progresser au sein de l'éther pendant trois ou quatre jours en couvrant le vase et renouvelant le dissolvant de temps à autre. On lave le produit à l'éther froid et on le purifie à une ou deux reprises par l'éther bouillant, qui ne le dissout que lentement : on obtient des cristaux en forme de coin, fuseau, éventail, etc., qui, abandonnés à l'air, deviennent opaques en perdant de l'éther de cristallisation, mais qui, chauffés à 100°, présentent une composition bien constante.

Analyse :

	1.	2.	3.	4.	Calculé pour	
					$C^{28}H^{44}(O-CO-NHC^6H^5)^2$.	$C^{29}H^{46}(OCO-NHC^6H^5)^2$.
C....	77,64	77,13	»	»	77,30	77,47
H ...	8,72	8,63	»	»	8,58	8,70
N ...	»	»	4,00	4,18	4,29	4,20

Le corps fond progressivement vers 200° en se décomposant; chauffé brusquement dans un tube à essai, il donne un sublimé de diphénylurée et dégage un peu d'isocyanate de phényle.

J'ai déterminé son poids moléculaire :

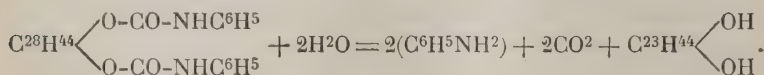
1° Dans l'acide acétique : A, titre de la solution, 13^{gr},5 dans

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. 33, p. 1075.

100 gr. de solvant; abaissement trouvé, $0^{\circ},55$; poids moléculaire, 961. B, titre de la solution, 9,87 pour 100 gr. de solvant; abaissement, $0^{\circ},44$; poids moléculaire, 877. On voit par là qu'il y a combinaison avec le solvant. On en tire pour le poids moléculaire à l'origine 624 : la formule en C^{28} exige 652.

2° Dans le bromure d'éthylène : A, titre de la solution, $5^{\text{gr}},66$ pour 100 gr. de solvant; abaissement, $0^{\circ},90$; poids moléculaire trouvé, 758. B, titre de la solution, 3,30 pour 100 gr.; abaissement, $3^{\circ},57$; poids moléculaire, 690. On en tire pour le poids moléculaire à l'origine 595 : théorie, 652.

Action de l'ammoniaque. — On a chauffé en tube scellé entre 150° et 180° 2 gr. de phényluréthane et 10 c. c. ammoniaque à 0,92. A l'ouverture du tube, il n'y a pas de pression; le produit restant est à peine coloré et pris en masse. On reprend par HCl, qui produit un vif dégagement de CO_2 aux dépens du carbonate d'ammoniaque qui s'est formé; la solution renferme d'ailleurs de l'aniline qu'on reconnaît par l'hypochlorite de soude. Le produit, insoluble dans l'eau, lavé et séché, est repris par l'alcool bouillant; il cristallise promptement en aiguilles qui se transforment partiellement en cristaux d'apparence rhomboédrique, qui, après purification, fondent vers 248° ; c'est de l'arnidiol. La décomposition a donc eu lieu suivant l'équation



comme avec les phényluréthanes des alcools monovalents.

Action de la chaleur. — A. Bloch, auquel j'avais conseillé d'étudier l'action de l'isocyanate sur quelques alcools, a montré (1) que le phényluréthane du cholestérol se décomposait par la chaleur en donnant un carbure qui diffère de la cholestérine par H_2O en moins. J'ai essayé cette même réaction avec le dérivé de l'arnidiol.

On a d'abord chauffé en tube scellé 2 gr. de produit entre 250° et 300° pendant deux heures. A l'ouverture du tube il n'y avait pas de pression, la réaction attendue n'avait donc pas eu lieu. On a alors chauffé jusqu'à 350° et maintenu cette température pendant quatre heures. A l'ouverture, cette fois, il y avait de la pression, le contenu du tube brun clair est sirupeux; on dissout dans l'éther, on agite la solution avec SO_4H^2 étendu qui enlève de l'aniline re-

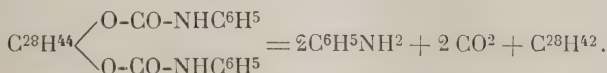
(1) Bull. Soc. chim., 1904, p. 75.

connaissable à ses réactions colorées. La solution étherée, fluorescente, vert brun, abandonne un résidu brun épais parsemé de cristaux : on réussit le mieux à les isoler en reprenant par l'alcool froid, puis par l'alcool chaud, qui n'enlève que les corps amorphes ; au besoin, on enlève à la pince des parcelles brunes insolubles. Les aiguilles sont successivement lavées à l'éther froid et dissoutes dans l'éther bouillant ; après deux cristallisations elles sont pures. Le rendement est mauvais, 5 0/0 environ ; en variant le temps de chauffe dans quelques autres essais, toujours avec 2 ou 3 gr. de produit par tube scellé, il ne s'est guère amélioré. D'autre part, la réaction ne semble commencer que vers 330°, et, dans une opération où l'on avait dépassé 370°, il ne s'est plus fait qu'un produit épais brun, à fluorescence verte.

Analyse.

	Trouvé	Calculé pour	
		C ²⁸ H ⁴²	C ²⁹ H ⁴⁴
C	88,08	88,88	88,77
H	11,50	11,11	11,22

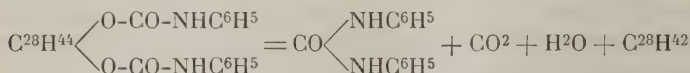
Bien que le carbone soit un peu faible, on ne peut guère douter qu'on se trouve en présence d'un carbure formé en vertu de la réaction



Très soluble dans le benzène, très peu soluble dans l'alcool bouillant, ce carbure cristallise dans l'éther en aiguilles très nettes. Dans le tube capillaire, il fond à 234-236° ; il se sublime à une température plus élevée. Lorsqu'il est impur, on pourrait le confondre à première vue avec le phényluréthane, qui fond vers 200°, ou avec l'arnidiol, qui fond à 248-250°, et surtout avec la diphenylurée, qui fond à 235°, mais est insoluble dans le benzène à froid. Cependant, chauffé dans un petit tube à essai, il donne un sublimé absolument sec qui cristallise aussitôt, tandis que le sublimé fourni par l'arnidiol reste amorphe ; si on chauffe dans les mêmes conditions du phényluréthane, on obtient de la diphenylurée imprégnée de quelques gouttes d'eau.

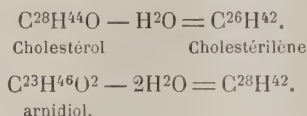
Comme l'arnidiol, il donne avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique une coloration violette qui passe rapidement au violet brun ; mais avec le chloroforme et l'acide sulfurique, l'acide se colore seulement en jaune sans fluorescence, et le chloroforme reste incolore.

J'ai obtenu le même carbure en chauffant le phényluréthane pendant 1/2 heure dans un tube ouvert au bain d'alliage à 350°; il se fait un dégagement régulier de CO², qu'on reçoit dans de l'eau de baryte, et un sublimé, qu'on reconnaît formé en grande partie de carbanilide. Le produit est repris par l'éther; en agitant avec l'acide sulfurique étendu, on s'assure de l'absence de l'aniline, puis, au moyen de l'éther et de l'alcool, on isole le carbure comme précédemment. La réaction marche donc différemment au contact de l'air, et on a



Je n'ai pas eu assez de ce carbure pour l'examiner de plus près. A signaler, en attendant, son point de fusion très élevé, tandis que le cholestérilène C²⁶H⁴² provenant de la déshydratation du cholestérol fond à 75°,5 (1).

En résumé, on a pu, au moyen de l'isocyanate de phényle, passer de l'alcool au carbure correspondant par élimination d'eau :



On peut donner à ce nouveau carbure le nom d'*arnidiène*.

**N° 114. — Analyse de la source minérale de la Laxière
à Laneuveville-aux-Bois (Meurthe-et-Moselle);
par M. T. KLOBB.**

L'eau de cette source était réputée déjà depuis plusieurs années dans le pays (arrondissement de Lunéville) comme légèrement laxative. Elle émerge dans les marnes irisées inférieures du trias, avec un débit de 120 litres à la minute. Après son captage, l'eau prise au griffon était d'une grande transparence, laissant voir le fond rocheux bleu avec une limpidité parfaite sous une épaisseur de 3 à 4 mètres. Les prélèvements principaux ont été faits fin novembre 1904; la température de l'eau était de 10°,4. Au mois de février suivant, le dosage des chlorures et des sulfates donnait rigoureusement les mêmes chiffres. Un dosage de sulfates fait plusieurs années auparavant (octobre 1896) alors qu'on cherchait

(1) BLOCH, *loc. cit.*

des sources d'eau potable dans la commune avait déjà donné un résultat identique ; on se trouve donc en présence d'une eau de composition bien constante. Avant d'indiquer les résultats, je dirai quelques mots sur les méthodes employées.

Alcalinité. — L'alcalinité totale a été déterminée sur 1 litre d'eau à l'ébullition par l'acide sulfurique normal, suivant la méthode de M. Willm, en présence de résazurine ou de tournesol. L'alcalinité du résidu soluble est très faible, environ 0^{cc},05 d'acide n par litre ; au lieu donc d'attribuer une partie des alcalis à l'acide silicique, comme on l'a fait pour quelques sources sulfatées calcaïques analogues, j'ai laissé libre ce dernier, d'autant plus que les alcalis sont en quantité insuffisante pour saturer tout le chlore.

Fer. — La dose en est très faible et il faut tenir compte du sulfate de chaux qui complique l'opération. On évapore à sec 10 ou 20 litres d'eau en acidulant par HCl et on chauffe pendant quelque temps le résidu au bain-marie. On reprend par l'eau, on lave à fond le dépôt presque entièrement formé de gypse, qu'on rejette ensuite, les liquides réunis sont concentrés et précipités par le sulfure ammonique. Le dépôt de sulfure de fer est mélangé à du sulfate de chaux. Après lavage avec AmS et le NH⁴Cl étendus, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, et on précipite une seconde fois le fer à l'état de sulfure. Lorsqu'on s'est débarrassé de la totalité du sulfate de chaux on fait passer le fer à l'état d'oxyde qu'on précipite et qu'on pèse.

Chaux, magnésie. — Séparées par double précipitation à l'oxalate d'ammoniaque.

Alcalis. — Chaque dosage est fait sur 10 litres d'eau. Après élimination de l'acide sulfurique, puis de la chaux, etc. on sépare comme d'ordinaire la magnésie des alcalis au moyen de la chaux et de la baryte. Mais les chlorures alcalins obtenus retiennent encore des proportions sensibles de magnésie. Je me suis servi alors avec avantage de la méthode de Mitscherlich qui fait réagir de l'oxyde de mercure sur le mélange des trois chlorures KCl, NaCl, MgCl². Mais il faut réitérer l'opération 4 ou 5 fois de suite avant d'obtenir des chlorures alcalins sensiblement exempts de magnésie. La potasse est alors pesée à l'état de chloroplatinate.

Lithine. — La détermination rigoureuse de cette base n'a peut-être plus l'importance qu'on lui accordait autrefois depuis qu'on sait (Willm, Frenkel) qu'à part de rares exceptions comme Bourbonnelles-Bains (0^{gr},08 par litre) elle ne se trouve dans les eaux qu'à l'état de traces, beaucoup d'analyses anciennes ayant été reconnues

erronées. Le spectroscope indiquant nettement la présence de cette base, j'ai cependant effectué un dosage par le procédé général. Les chlorures alcalins bien secs provenant du résidu de 50 litres d'eau sont mis en digestion avec de l'alcool absolu et de l'éther anhydre. On distille, et pour purifier le résidu qui renferme encore un peu de sodium et même une trace de calcium à l'état de sulfate, on répète encore deux fois le même traitement. Finalement le résidu est transformé en sulfate de lithine et pesé. La méthode tout aussi laborieuse préconisée par M. Frenkel (Annales d'hydrologie et climatologie médicales 1903) conduirait sans doute au même résultat si l'on en juge par les chiffres indiqués par ce chimiste pour les eaux de Vittel et qui se confondent à peu près avec ceux que M. Willm avait obtenus pour ces mêmes eaux en se servant du procédé général. Quoiqu'il en soit, la quantité de lithine que j'ai trouvée est du même ordre que dans les eaux du bassin de Martigny.

Nitrates. — Méthode de Grandval et Lajoux après élimination des chlorures par l'oxyde d'argent.

Acide carbonique. — L'eau n'étant pas gazeuse et relativement peu chargée en carbonates, on a dosé l'acide libre et demi combiné par la méthode de Pettenkoffer. L'acide carbonique des carbonates neutres de chaux et de magnésie ressort à 0.130 en se basant sur l'alcalinité totale et à 0,139 d'après le calcul de l'analyse ; on s'est servi du premier de ces chiffres, 0, 130 pour en tirer l'acide carbonique libre.

Résidu sec. — Généralement, le résidu des eaux sulfatées calciques est pesé après chauffage à 180°. Mais ici la déshydratation est incomplète, alors même qu'on pousse jusqu'à 250° (résidu, environ 2^{gr},67 à 250°) (1). Ainsi le poids de ce résidu ne peut servir de contrôle à l'analyse, tandis que le poids du résidu *sulfaté* s'accorde parfaitement avec les dosages des divers éléments.

Un tel fait n'a été observé jusqu'ici, à ma connaissance, que pour les *Eaux d'Aulus*, par M. Willm (*Les eaux minérales de France*, paa MM. Jacquot et Willm) le résidu à 200° retenait encore de 4 à 9 centigr. d'eau de cristallisation, matière organique comprise, suivant la source. Cette particularité doit sans doute être attribuée à la présence du sulfate de magnésie ; on sait, en effet, que ce sel retient encore 1 molécule d'eau au-delà de 210°. Si une semblable

(1) Les déterminations ci-dessous, faites chacune sur 250 cc. d'eau font bien voir que la température de 180° est insuffisante pour chasser l'eau de cristallisation des sels ; on y verra l'influence du temps de chauffe et de la tempéra-

discordance entre le résidu total et le poids théorique n'a pas été observé pour d'autres sources sulfatées magnésiennes, cela tient sans doute à ce qu'elles sont plus riches en chlorures alcalins; le sulfate de magnésie peut alors faire la double décomposition et se changer en sulfate de soude plus facile à déshydrater; l'acide HCl qui tend à se séparer du chlorure de magnésium étant fixé dans ce cas par l'addition d'un poids connu de carbonate de sodium.

Résultats. — Voici maintenant la composition de l'eau :

Éléments trouvés, pour 1 litre :

Acides.....	{	Acide sulfurique.....	SO ³	1,3100 ^{gr}
		Chlore.....	Cl	0,0541
		Silice.....	SiO ²	0,007
		Acide nitrique.....	Az ² O ⁵	0,00134
		Acide carbon. libre et demi-combiné..	CO ²	0,169
Bases.....	{	Potasse.....	K ² O	0,00817
		Soude.....	Na ² O	0,03959
		Lithine.....	Li ² O	0,000023
		Chaux.....	CaO	0,8457
		Magnésie.....	MgO	0,1829
		Oxyde de fer.....	Fe ² O ³	0,00036

ture sur le poids du résidu fixe. Capsule de platine à fond peu concave de 8 centimètres de diamètre. Etuve à glycérine.

I

L'étuve est réglée à 180°.

Temps de chauffe en heures	Résidu fixe par litre
1.....	2,765 ^{gr}
2.....	2,743
4.....	2,717
8.....	2,691

II

Le résidu ayant été chauffé pendant un temps indéterminé à 175°,

On a trouvé.....	R = 2,703
Après 4 h. en plus à 175°.....	R = 2,691
— 7 h. —	R = 2,691

III

L'étuve est chauffée à des températures croissantes. après avoir été maintenue pendant quelque temps vers 200° :

230°.....	R = 2,6924
240°.....	R = 2,6724
250°.....	R = 2,6724

III

Le résidu ayant été chauffé dans une étuve à température croissante, on le pèse dès que la température arrive à 250° :

250°.....	R = 2,675
Après 8 h. de plus à 250°.....	R = 2,669
A 275°.....	R = 2,6600

On en tire, pour le groupement hypothétique :

Composition calculée...	{	Carbonate de calcium CO^3Ca	0,2589
		— de magnésium.....	0,0529
		— de lithium.....	0,00005
		— de fer.....	0,0005
		Sulfate de calcium.....	1,7000
		— de magnésium.....	0,4626
		Chlorure de sodium.....	0,0747
		— de potassium.....	0,0129
		— de magnésium.....	0,0036
		Azotate de calcium.....	0,0020
		Silice.....	0,0070
		Minéralisation totale.....	2,5751
		Acide carbonique libre.....	0,03

Les carbonates neutres étant transformés en bicarbonates, on trouve :

Bicarbonate de calcium.....	$\text{CO}^3\text{Ca} + \text{CO}^2$	^{gr} 0,3728	
— de magnésium.....	$\text{CO}^3\text{Mg} + \text{CO}^2$	0,0782	
— de lithium.....	CO^3LiH	0,0001	
— de fer.....	$\text{CO}^3\text{Fe} + \text{CO}^2$	0,0007	
Contrôle de l'analyse.	{	Résidu sulfaté obtenu.....	2,7088
		— calculé.....	2,7124
		Alcalinité en SO^4H^2 : Trouvé.....	0,290
		— Obtenu.....	0,314

Conclusion. — En résumé l'eau minérale de Laneuveville-aux-Bois se classe nettement parmi les eaux *sulfatées calciques magnésiennes*; de plus elles renferment des *chlorures* et des quantités faibles mais appréciables de *lithine*. Sa composition est remarquablement voisine de celle de Martigny-les-Bains (Vosges).

N° 115. — Sur une nouvelle méthode de recherche de l'alcool méthylique; par M. E. VOISENET.

J'ai publié dans ce bulletin (1) une étude sur une réaction très sensible de l'aldéhyde formique, dont j'ai tiré plusieurs conséquences intéressantes, en particulier la recherche du formol dans les matières alimentaires et notamment dans le lait : le but de la présente note est l'utilisation de la même réaction pour une application non moins importante, la reconnaissance de traces d'alcool méthylique.

(1) *Bull. Soc. chim.* Novembre 1905.

Pour la clarté de ce qui suit, je rappelle que la réaction en question consiste dans l'obtention d'une matière colorante violette lorsqu'on traite une substance albuminoïde par les acides chlorhydrique ou sulfurique légèrement nitreux en présence de traces d'aldéhyde formique.

Cette réaction très sensible pour cet aldéhyde (sensibilité 1/10.000.000) l'est également, mais à un degré moindre, pour l'alcool correspondant, après oxydation préalable.

*Méthode de recherche de l'alcool méthylique
dans l'alcool éthylique.*

La longueur, le manque de sensibilité de la plupart des procédés employés actuellement pour la recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, m'ont déterminé à appliquer en premier lieu cette nouvelle méthode à ce cas particulièrement intéressant.

*Produits d'oxydation séparée des alcools méthylique
et éthylique.*

Tout d'abord, il est nécessaire de remarquer que l'oxydation de l'alcool méthylique par le bioxyde de manganèse ou le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, n'est pas analogue de tous points à celle de l'alcool éthylique.

Lorsqu'on oxyde l'alcool éthylique par le mélange chromique en ménageant la réaction en vue de la préparation de l'aldéhyde, il y a formation constante des corps suivants : acétaldéhyde, éthylal, acide acétique, acétate d'éthyle ; le liquide qui passe à la distillation possède l'odeur nette d'aldéhyde acétique.

Dans les mêmes conditions, l'alcool méthylique donne principalement du méthylal et de l'acide carbonique, ce dernier résultant de la combustion au sein du mélange oxydant de l'acide formique formé transitoirement, libre ou partiellement combiné à l'état de formiate de méthyle ; le distillatum ne possède pas la moindre odeur irritante de l'aldéhyde formique, mais simplement l'odeur éthérée des acétals.

Ces deux oxydations sont donc profondément différentes ; tandis que la première donne une grande quantité d'aldéhyde, la seconde n'en fournit pas si on a soin de distiller lentement. L'absence d'aldéhyde formique à l'état libre dans cette deuxième expérience tient à la condensation particulièrement facile de cette substance avec les divers alcools pour former les acétals correspondants, en particulier avec l'alcool méthylique pour donner le méthylal qui

constitue le produit majeur de l'oxydation manganique ou chromique de cet alcool.

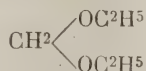
Enfin ces deux réactions diffèrent encore par ce fait, à savoir, que dans la seconde apparaît le rôle réducteur de l'acide formique, rôle qui n'appartient à aucun autre acide de la même série.

Produits d'oxydation d'un mélange d'alcools méthylique et éthylique.

En oxydant un tel mélange, on obtient, à part l'acide acétique et l'acétate d'éthyle, les produits suivants :

		Point d'ébullition.
Aldéhyde acétique.....	CH^3CHO	21°
Ethylal	$\text{C}^2\text{H}^4 \begin{cases} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{cases}$	104°
Méthylal	$\text{CH}^2 \begin{cases} \text{OCH}^3 \\ \text{OCH}^3 \end{cases}$	42°

On peut aussi prévoir la formation d'un autre acétal résultant de la condensation de l'aldéhyde formique avec l'alcool éthylique et de formule.



ce diéthylate de méthylène bout à 88° et son hydrate à une molécule d'eau bout à 75°.

De tous ces produits, l'aldéhyde acétique étant le plus volatil, passera le premier à la distillation, les acétals de l'aldéhyde formique et d'abord le méthylal viendront ensuite; enfin, le dernier fractionnement contiendra l'éthylal.

Réactions colorées de l'acide chlorhydrique nitreux sur l'albumine en présence de ces divers produits.

En faisant réagir l'acide chlorhydrique nitreux sur l'albumine en présence de traces de chacun des composés précédents, résultant de l'oxydation d'un mélange d'alcools méthylique et éthylique, et en se conformant aux indications opératoires du précédent mémoire, on obtient les résultats suivants : avec l'aldéhyde acétique ou l'éthylal, coloration jaune; avec le méthylal et le diéthylate de méthylène, coloration violette identique à celle donnée par l'aldéhyde formique. Les colorations jaune ou violette obtenues avec les acétals sont dues en réalité à l'acétaldéhyde et à la formaldé-

hyde résultant de leur décomposition par l'acide chlorhydrique, les acétals et notamment le méthylal étant facilement dédoublés par les acides même dilués avec régénération de l'aldéhyde et de l'alcool correspondants.

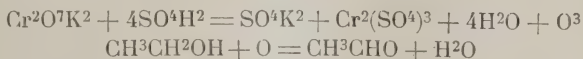
Ces réactions colorées, jaune ou violette, sont très sensibles pour l'aldéhyde acétique ou l'aldéhyde formique et surtout pour cette dernière substance ; comme dans cette étude je me propose de reconnaître des traces d'alcool méthylique dans l'alcool éthylique par l'obtention de cette coloration violette fournie dans les conditions précédentes, par son produit d'oxydation, la formaldéhyde, il sera nécessaire dans les essais qui vont suivre, de ne soumettre à la réaction que le fractionnement de cœur de la distillation du mélange chromique, fractionnement exempt d'aldéhyde acétique (produit de tête) et d'éthylal (produit de queue) ; on évitera ainsi l'atténuation de la coloration violette que l'on cherche à réaliser par la coloration jaune dont on n'a que faire.

*Procédé opératoire de recherche de l'alcool méthylique
dans l'alcool éthylique.*

Après de nombreux essais, je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

Oxydation. — On mesure un volume de l'alcool à essayer, tel qu'il corresponde à 10cc d'alcool absolu, on le dilue à 50cc, on y ajoute 5gr de bichromate de potasse en poudre et 30 cc d'acide sulfurique au 1/5 en poids ; on agite jusqu'à dissolution du bichromate, on laisse en contact pendant 1 heure à la température ordinaire et le liquide est prêt pour la distillation.

Remarque. — Théoriquement, en supposant pour un instant, que l'aldéhyde acétique, soit le seul produit résultant de l'action de l'acide chromique dilué sur l'alcool, hypothèse contraire à la vérité, la transformation en aldéhyde de 10 cc. d'alcool absolu, conformément à l'équation d'oxydation,



exigerait 17 gr. de bichromate de potasse et 22^{gr},5 d'acide sulfurique : le mélange oxydant précédent est environ trois fois et demie moins riche en $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ et SO^4H^2 que ce mélange théorique. L'emploi d'une dose relativement si faible d'acide chromique est justifié par les considérations suivantes :

Tout d'abord, lorsqu'on veut oxyder les alcools méthylique ou

éthylrique par le mélange chromique en vue de préparer leurs aldéhydes, il n'est pas nécessaire, surtout pour l'alcool méthylique, de faire entrer en réaction des doses d'acide chromique correspondantes aux équations théoriques d'oxydation, attendu qu'une partie de ces alcools, appréciable surtout pour l'alcool méthylique, échappe à la réaction en se condensant avec l'aldéhyde provenant de l'oxydation d'une première portion de l'alcool, pour former les acétals correspondants.

En second lieu, dans cette recherche, il n'est pas nécessaire d'oxyder l'alcool éthylrique dont les produits d'oxydation ne sont pas gênants ; il suffit simplement d'atteindre l'alcool méthylique.

Or, l'expérience montre que lorsque l'alcool éthylrique ne contient qu'une proportion d'alcool méthylique égale ou inférieure à $\frac{1}{10}$, doses que l'on rencontre habituellement dans la pratique, la richesse chromique du mélange précédent suffit pour transformer la totalité de cet alcool méthylique, malgré la légère préférence de l'action oxydante pour l'alcool éthylrique dont les chaleurs de formation des composés d'oxydation sont un peu supérieures à celles des composés correspondants de l'alcool méthylique : après l'opération en fait d'alcool, il ne reste que de l'alcool éthylrique non oxydé ; c'est du moins, la conclusion à laquelle on arrive en étudiant et comparant à l'aide de la réaction colorée elle-même, les fractionnements de distillation contenant le méthylal et provenant d'alcools à degrés méthyliques différents ; on reconnaît, par exemple, qu'il y a cinq fois plus de méthylal dans le fractionnement provenant d'un alcool méthylé au $\frac{1}{10}$ que dans celui fourni par cet alcool méthylé au $\frac{1}{50}$; on ne peut d'ailleurs admettre une simple proportionnalité d'action, le contact prolongé avec le mélange oxydant suffisant à l'action intégrale de ce dernier, et les résultats n'étant pas meilleurs avec un mélange plus concentré.

L'expérience montre encore qu'il est avantageux de réduire l'acide chromique à la dose utile, en évitant un notable excès qui obligerait à diluer davantage la liqueur alcoolique soumise à l'oxydation ; car, lorsque cette liqueur est trop riche en acide chromique, l'oxydation de l'alcool méthylique est plus complète et conduit surtout à la formation d'acide formique, puis ultérieurement de gaz carbonique : or, cette dilution excessive entraînerait celle du distillat, lequel sous le même volume contiendrait moins de méthylal, ce qui nuirait à la sensibilité de la réaction ; il s'ensuit que pour des doses infinitésimales d'alcool méthylique, on augmentera cette sensibilité en diminuant la dilution de l'alcool mais en

ayant soin de diminuer proportionnellement les éléments du mélange chromique, comme il est indiqué plus loin.

Distillation. — Comme l'aldéhyde acétique, le plus volatil des composés résultant de l'oxydation précédente viendrait fausser la réaction colorée donnée par l'aldéhyde formique libre ou devant naître du méthylal, il est avantageux d'employer un appareil distillatoire de dimensions très réduites afin de produire l'élimination complète de ce corps dans un volume relativement faible de distillat; en outre, s'il importe que ce fractionnement, tout en étant de volume réduit, contienne tout l'aldéhyde acétique, il est naturellement utile qu'il renferme le moins possible de méthylal : pour arriver à ce triple but, il est également avantageux de distiller lentement.

Enfin, si, après avoir reconnu l'alcool méthylique, on veut appliquer la même méthode à son dosage par voie colorimétrique, il sera nécessaire que toutes les conditions expérimentales soient comparables, en ce qui concerne l'obtention des types de l'échelle et celle de l'échantillon à leur comparer.

L'appareil distillatoire qui a servi aux essais qui vont suivre, avait les dimensions suivantes : ballon de 125 cc. à col court, tube de condensation mesurant 4 mm. de diamètre intérieur et 30 cm. de long, débouchant au-dessus d'une éprouvette graduée de 50 cc. et entouré d'un cylindre réfrigérant sur une longueur de 20 cm.; les distillations ont été conduites de façon à obtenir les 30 premiers cc. dans l'espace d'une heure.

Lorsque ces conditions d'oxydation et de distillation sont observées, tout l'aldéhyde acétique provenant de 10 cc. d'alcool absolu pur est contenu dans ce premier fractionnement de 30 cc., ce que l'on peut reconnaître à l'aide de la réaction elle-même; le liquide qui distille ensuite, cessant de donner la coloration jaune que fournit l'aldéhyde acétique même à l'état de traces avec l'albumine et l'HCl nitreux.

En fait, la liqueur alcoolique, présumée contenir de l'alcool méthylique, après avoir subi pendant une heure l'action du mélange oxydant dans le ballon qui doit servir à sa distillation, est additionnée d'un petit fragment de pierre ponce, puis soumise à l'action d'un feu très doux, le ballon étant placé sur une toile métallique : on règle le feu de manière à produire une ébullition très légère et à n'obtenir les 30 premiers cc. qu'après une heure de distillation, fractionnement que l'on rejette, puis on recueille dans une éprouvette propre les 20 cc. qui passent ensuite, lesquels doivent contenir le méthylal.

Réaction colorée. — Pour vérifier si ce méthylal est présent, on se procure les réactifs suivants :

1° *Réactif chlorhydrique nitreux N.* — On l'obtient en ajoutant à 200 cc. d'HCl pur et concentré 1/10 de cc. d'une solution d'azotite de potasse pur à 3^{gr} 6 0/0.

2° *Réactif albumineux.* — On doit le préparer en prenant un blanc d'œuf que l'on bat énergiquement avec 1/5 de son volume d'eau distillée; on filtre sur une toile à mailles fines en exprimant; on obtient ainsi une liqueur limpide contenant environ 10 0/0 d'albumine.

A l'aide de ces réactifs et du liquide distillé on opère de la façon suivante : dans un tube à essai, on introduit 4 cc. du distillatum, on y ajoute 1 cc. du réactif albumineux (ce qui fait une liqueur albumineuse à 2 0/0 environ), puis trois volumes, c'est-à-dire 15 cc. d'HCl nitreux; on agite pour obtenir la dissolution de l'albumine coagulée et on place le tube dans un bain-marie à 50° : si le méthylal est présent, et par suite, si l'alcool examiné contient de l'esprit de bois, il se développe une coloration violette dans le tube, coloration immédiate et devenant intense si la teneur en alcool méthylique est notable (1/50, par exemple), ou lente, mais apparaissant en moins de dix minutes et demeurant faible si cette teneur est réduite (1/1000 par exemple).

Remarque. — Pour cette réaction, comme pour beaucoup d'autres et, à moins d'avoir obtenu une coloration déjà notable, il est nécessaire de faire comparativement une épreuve à blanc pour s'assurer que les réactifs ne donnent pas eux-mêmes une coloration analogue même très légère dans des conditions expérimentales identiques.

Cette comparaison, outre qu'elle rend la réaction plus démonstrative, est indispensable lorsque la teneur en alcool méthylique est si réduite, qu'on se trouve au voisinage de la limite de sensibilité de cette réaction, et si on a commis la faute d'employer une solution albumineuse plus riche que celle indiquée plus haut; j'ai fait remarquer, en effet, dans mon précédent mémoire que l'HCl nitreux N agissant seul sur des solutions d'ovalbumine de titres supérieurs à 2 0/0 donne, à la longue, des colorations roses ou violacées faibles.

Cette précaution demeure encore nécessaire, si malgré l'observation du titre 2 0/0, on a préparé la solution albumineuse avec de l'albumine sèche commerciale, au lieu d'employer un blanc d'œuf nature comme il est prescrit ci-dessus. En effet, en répétant l'opération précédente avec une solution à 2 0/0 préparée avec de l'ovalbumine du commerce, et sans addition de méthylal ou d'aldéhyde formique, les autres conditions restant identiques, il m'es

arrivé, avec deux échantillons, d'obtenir même en moins de dix minutes une coloration faible, mais nettement violacée; coloration dont il n'y a pas lieu de s'étonner outre mesure, attendu qu'il est bien possible que le formol intervienne comme agent de conservation à une certaine phase de l'industrie de ces matières si altérables, sans préjudice de la fixation accidentelle de traces de formol par ces matières soit à l'usine, soit au laboratoire, et après leur obtention même : en tout cas, traces suffisantes pour satisfaire une réaction aussi sensible.

On évitera ces inconvénients et aussi la difficulté que l'on éprouverait à obtenir limpide la solution albumineuse mère à 10 0/0, avec de l'albumine sèche, en employant un blanc d'œuf nature pour préparer ce réactif. L'HCl nitreux N agissant seul sur cette solution d'ovalbumine fraîche diluée à 2 0/0, ne donnera à la longue qu'une coloration jaunâtre et jamais la coloration violette qu'il donne dans les mêmes conditions, mais en présence d'une trace d'aldéhyde formique.

Sensibilité de la réaction. — Cette méthode permet de reconnaître encore l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique lorsqu'il n'y entre que dans la proportion de 1/20.000, et cela directement et sans concentration préalable par distillation.

Pour les raisons expliquées plus haut, les colorations données par la réaction sont d'autant plus éclatantes qu'il y a proportionnalité approximative entre la richesse chromique du mélange oxydant, la dilution aqueuse de l'alcool à essayer et sa teneur en alcool méthylique; pour les diverses teneurs, on peut adopter les correspondances suivantes :

1° Pour une proportion d'alcool méthylique comprise entre 1/10 et 1/1000, suivre le procédé opératoire précédent.

2° Pour une proportion d'alcool méthylique supérieure à 1/10, diluer à 100 cc. le volume d'alcool correspondant à 10 cc. d'alcool absolu, introduire le liquide dans un ballon de 200 cc. ajouter 10 gr. de bichromate de potasse et 60 cc. d'acide sulfurique au 1/5^e; distiller toujours lentement, rejeter les 50 premiers cc. et recueillir les 20 cc. qui suivent.

3° Pour une proportion d'alcool méthylique inférieure à 1/1000 diluer à 25 cc. le volume d'alcool correspondant à 10 cc. d'alcool absolu, verser le liquide dans un ballon de 75 cc. ajouter 2 gr. de bichromate de potasse et 12 cc. d'acide sulfurique au 1/5^e; rejeter les 15 premiers cc. qui doivent être obtenus seulement au bout d'une demi-heure de distillation, et recueillir les 10 cc. qui

suivent, sur une partie desquels on recherchera le méthylal comme précédemment.

Pour les teneurs très faibles, comprises entre 1/10.000 et 1/20.000 il est même avantageux de restreindre la quantité d'albumine et celle d'acide azoteux dans la préparation du liquide devant donner la réaction colorée, en employant un réactif albumineux à 5 0/0 au lieu de 10 0/0 et de l'HCl moitié moins nitreux (HCl nitreux N/2) : ces considérations découlent de l'étude même de la réaction (paragraphe 6), publiée antérieurement dans le numéro de ce bulletin rappelé au début de ce mémoire, et qui ont été vérifiées à nouveau par l'expérience dans la recherche actuelle.

Il est presque superflu de rappeler que la comparaison du tube où l'on recherche la coloration, avec un tube témoin dans lequel n'entrent que les réactifs et de l'eau distillée, s'impose spécialement dans ces cas où l'alcool à essayer ne renferme que des traces d'alcool méthylique.

En fait, dans la pratique, on sera le plus souvent ignorant de la richesse, même approximative, en alcool méthylique de l'alcool à examiner ; et, vu les indications précédentes relatives à la composition différente de chacun des mélanges oxydants, on pourra hésiter à choisir parmi ces trois mélanges celui qui devra convenir le mieux à tel ou tel alcool. Cette hésitation ne sera justifiée que si l'on tient à donner à la réaction son maximum d'éclat pour chaque cas particulier ; car, il faut être bien averti que l'emploi de l'un quelconque des trois mélanges chromiques précédents permettra toujours de reconnaître la présence de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, cet alcool n'y figurerait-il qu'à une dose même inférieure à 1/1000^e.

Comme les mélanges que l'on rencontre habituellement dans la pratique ont des teneurs en esprit de bois comprises entre 1/10^e et 1/1000^e, c'est toujours par l'emploi du premier mélange oxydant que l'on devra commencer la recherche qualitative de l'alcool méthylique, à moins de renseignements complémentaires indiquant le choix de l'un des deux autres mélanges : c'est également en me plaçant dans ces conditions de titres habituels que j'indique maintenant le procédé de dosage par voie colorimétrique.

Dosage. — On prépare une échelle colorimétrique en employant de l'alcool absolu pur rendu méthylique au titre 1/50^e : 10 cc. de cet alcool sont soumis aux conditions d'oxydation et de distillation précédemment indiquées, et dans cette distillation on recueille à

part le second fractionnement de 20 cc. ; à 4 cc. de ce liquide on ajoute 1 cc. de réactif albumineux à 10 0/0 et 15 cc. d'HCl nitreux N, on agite jusqu'à dissolution de l'albumine, et on verse dans un tube à essai sur lequel on inscrit 1/50 ; on obtient ainsi le premier tube de l'échelle dans lequel se produira la coloration maxima : à 2 cc. de distillatum on ajoute 2 cc. d'eau distillée, 1 cc. de réactif albumineux et 15 cc. d'HCl nitreux ; on obtient ainsi le second tube de l'échelle sur lequel on inscrit 1/100 etc. — Les tubes obtenus sont maintenus au bain-marie à 50° pendant un quart d'heure environ, temps au bout duquel chacun des liquides a atteint sa coloration maxima : l'échelle ainsi constituée peut servir pendant plusieurs semaines, les colorations étant très stables.

On opère de même avec l'alcool à essayer, puis on compare la coloration obtenue avec celle des tubes de l'échelle qui lui ressemblent le plus et on obtient ainsi, avec les erreurs d'approximation inhérentes à toute méthode de ce genre, le taux en alcool méthylique.

Remarque. — La coloration la plus intense de l'échelle correspond à la teneur 1/50 ; avec des teneurs supérieures, la richesse en méthylal de la prise d'essai du distillatum est trop grande par rapport à la quantité d'albumine et à celle d'acide azoteux qu'on fait réagir avec elle ; si bien, qu'en répétant la réaction avec le distillatum provenant d'un alcool méthylé au 1/10° et les réactifs précédents, on obtient une coloration un peu moins intense qu'avec le fractionnement fourni par le même alcool méthylé à un titre inférieur, à 1/50° par exemple. Cette anomalie n'est qu'apparente et constitue une confirmation nouvelle d'un fait établi au paragraphe 4 du précédent mémoire sur l'étude de la réaction en question, et dont l'énoncé est le suivant : « Pour des quantités données d'albumine et d'acide azoteux, l'intensité de la coloration croît avec la dose de formaldéhyde ajoutée, passe par un maximum, et décroît ensuite pour devenir nulle lorsque cette formaldéhyde est en grand excès.

Dans les conditions des essais actuels, on reconnaît le titre méthylique 1/50° comme étant le titre convenable pour donner un distillatum de richesse en méthylal telle, qu'en réagissant avec les quantités respectivement déterminées d'albumine et d'acide azoteux fixées précédemment, on obtienne le maximum de coloration correspondant à ces dernières : avec les titres supérieurs voisins, 1/40°, 1/30°, on obtient des colorations semblables que l'on ne peut différencier qu'au colorimètre, tant elles sont voi-

sines de la coloration maxima ; la différence de teinte s'accroît avec les titres $1/20^e$, $1/10^e$ et pour ce dernier, la coloration est nettement inférieure à la coloration maxima.

C'est pourquoi, lorsqu'en effectuant cet essai colorimétrique, on obtiendra une coloration analogue ou même un peu inférieure à celle du premier tube de l'échelle correspondant à la teneur $1/50^e$, il sera nécessaire de se dégager du voisinage incommode de cette coloration maxima pour être certain de n'observer comme teintes inférieures, que celles provenant de liquide moins riches en méthylal ; ce que l'on réalisera par un nouvel essai reproduit en diluant suffisamment le distillatum de manière à obtenir une coloration nettement inférieure à celle de ce maximum, coloration qui permettra d'évaluer la richesse en alcool méthylique en tenant compte de la dilution.

Conclusions. — En résumé, la nouvelle méthode que je propose pour la recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique présente les caractères essentiels suivants :

1^o Elle est très sensible, puisqu'elle permet de reconnaître directement et nettement $1/20.000$ de cette substance.

2^o Elle est d'une pratique très simple, rapide, et permet d'effectuer des dosages sur de nombreux échantillons sans avoir à reproduire une échelle colorimétrique pour chacun, les colorations étant très stables.

3^o Elle peut être considérée comme déterminant la présence de l'alcool méthylique, lorsque la réaction qu'elle met en jeu est positive : cette affirmation résulte des indications complémentaires suivantes relatives à l'étude et aux essais de généralisation de cette réaction.

La réaction que la méthode précédente utilise et qui est si sensible pour l'aldéhyde formique ou pour l'alcool méthylique, me paraît en effet et en outre caractéristique pour ces substances, malgré la réserve imposée d'habitude à l'absolutisme de ce mot en matière de réaction colorée, sachant que, si une telle réaction peut être considérée aujourd'hui comme spécifique de telle ou telle substance, il peut se trouver demain un autre corps capable de produire dans les mêmes conditions, une coloration identique quant à la teinte et même aux propriétés vis-à-vis de certains réactifs : sans oublier cette réserve, et avec l'appui de mes essais nombreux et variés, je crois pouvoir affirmer que cette réaction colorée doit séparer nettement l'aldéhyde formique et l'alcool méthylique des autres aldéhydes et alcools de la série grasse ou de la série aromatique.

tique, n'ayant pu en réaliser tous les caractères avec aucune des principales et nombreuses substances aldéhydiques de ces deux séries.

Cette distinction paraît d'ailleurs résider uniquement dans la nature même de la matière colorante et dans ses propriétés vis-à-vis de certains réactifs ; car, dans les mêmes conditions expérimentales, ces autres aldéhydes se condensent également avec les molécules indolique et scatolique, comme je l'ai observé dans ma première étude et signalé dans mon précédent mémoire : mais, les produits de condensation ainsi obtenus, tout en étant eux-mêmes, pour la plupart, fortement colorés, possèdent des colorations toutes différentes de celle fournie par l'aldéhyde formique ; c'est ainsi, qu'avec l'aldéhyde acétique on obtient une coloration jaune, avec l'acroléine une coloration bleu-verdâtre, avec l'aldéhyde benzoïque une coloration bleu indigo etc.

En ce qui concerne les aldéhydes phénols, certains d'entre eux donnent des colorations violacées à peu près analogues, tels sont les suivants : aldéhyde paraoxybenzoïque et son éther méthylique, l'aldéhyde anisique, aldéhyde protocatéchique et son éther méthylique la vanilline ; mais, si ces matières colorantes fournies, l'une par l'aldéhyde formique, les autres par ces aldéhydes phénols et leurs éthers méthyliques, sont en général analogues quant à la teinte, et si elles sont détruites avec une égale facilité par les réactifs oxydants, NO^2H , NO^3H , eau de chlore, permanganate de potasse, eau oxygénée etc., elles diffèrent par l'action sur elles des réactifs réducteurs : en effet, tandis que la coloration donnée par l'aldéhyde formique ne se produit plus ou disparaît en présence d'un excès de cette substance, celles données par les aldéhydes phénols paraît insensible à leur excès ; les aldéhydes aromatiques et spécialement les adéhydes phénoliques étant beaucoup moins réducteurs que les aldéhydes gras : de plus, tandis que la première disparaît presque instantanément par l'action de SO^2 , H^2S , les dernières subsistent longuement et ne consentent même à s'atténuer ou à disparaître qu'en présence d'un très grand excès de ces réactifs et à chaud.

En ce qui concerne ces aldéhydes phénols, cette différence dans l'action des corps réducteurs, lève donc le doute né d'une simple analogie de coloration, sur la spécificité de cette réaction pour l'aldéhyde formique : elle complète ainsi l'étude du paragraphe 10 du précédent mémoire et permet d'en rendre l'énoncé plus spécifique pour cette aldéhyde, en raison de l'impossibilité où j'ai été de réaliser dans mes nombreux essais, la formation

d'une matière colorante identique comme teinte à celle donnée par cette substance et jouissant des mêmes propriétés.

En un mot, cette réaction, outre ses avantages analytiques spéciaux, doit devenir une réaction classique dans les cours de chimie générale ou de chimie physiologique, grâce à la simplicité de sa technique opératoire : par la matière colorante particulière qu'elle développe, elle constitue une réaction colorée différentielle qui classe à part l'aldéhyde formique dans le groupe des aldéhydes, substances pour lesquelles on est trop habitué à ne rencontrer que des réactions communes, telles que, la recoloration de la fuchsine sulfureuse, la réduction des oxydes métalliques, etc. ; enfin elle est également une réaction colorée à la fois sensible et facile à réaliser, des matières albuminoïdes contenant à l'état latent dans leur molécule, le noyau du tryptophane.

J'applique en ce moment cette étude à la recherche de l'alcool méthylique dans les liqueurs et spiritueux divers, recherches dont les résultats feront l'objet d'une prochaine communication.

**N° 116. — Dosage du tannin dans les matières tannantes ;
par M. BOUDET.**

Un grand nombre de procédés ont été recommandés pour le dosage du tannin dans les matières tannantes.

Après les avoir essayés pour la plupart et après de nombreuses expériences, nous nous sommes arrêté à une méthode qui est basée sur le même principe que celle de M. F. Jean, mais qui nous a paru plus rigoureuse et plus facile à exécuter.

Si l'on verse, dans une solution de tannin additionnée d'empois d'amidon une solution titrée d'iode, ce métalloïde porte son action d'abord sur le tannin et lorsque ce dernier est saturé, le bleuissement apparaît.

Nous avons cependant remarqué que ce bleuissement n'est pas de longue durée ; la fin de la saturation du tannin est lente à se produire ; on peut observer, dans cette expérience, qu'il se produit une nouvelle décoloration et qu'il faut ajouter de nouvelles quantités d'iode, de même, si l'on met en présence une solution de tannin avec de l'iodure d'amidon neutre, une décoloration se produit.

Or, pour que la neutralisation soit complète, il faut laisser réagir les deux corps assez longtemps.

Nous proposons une modification au procédé F. Jean qui rend le dosage du tannin rigoureux et simple. En principe, nous lais-

sons réagir deux heures, des quantités mesurées de liqueur tannique et de solution iodique.

Après ce temps, nous dosons l'excès d'iode avec l'hyposulfite en présence de l'empois d'amidon.

Il résulte de nombreux essais qu'un gramme d'iode se combine à 1^{er} 137 d'acide tannique pur et sec.

La pratique de cette méthode exige l'emploi de deux solutions titrées réagissant entre elles volume à volume.

Solution d'iode.

Iode pur et sec.....	4 gr.
Iodure de potassium.....	8 gr.
Eau dist. quant. suf. pour.....	1000 C ³ .

Solution d'hyposulfite.

Hyposulfite de soude.....	7 gr. 81.
Eau sist. quant. suf. pour.....	1000 C ³ .

4 gr. d'iode devant saturer $4 \times 1.137 = 4^{\text{er}} 54$ de tannin pur, on prend cette quantité de produit commercial que l'on dissout dans quantité suffisante d'eau pour 1000 c³.

On mélange dans un flacon 10 c³ de solution iodique et 10 c³ de liqueur tannique et on laisse réagir deux heures ; on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon et on verse l'hyposulfite jusqu'à décoloration. Le nombre de c³ d'iode diminué du nombre de c³ d'hyposulfite, exprimés en divisions, indique la quantité de tannin pur contenu dans 100 q. de tannin commercial.

Ex : nous avons employé 0, c³ 9 d'hyposulfite ; or, $10 - 0.9 = 9\text{c}^3 1$ soit 91 divisions. Le produit renfermait 91 0/0 de tannin pur.

Essai d'un tan de chêne. Nous avons épuisé 4^{er} 54 de tan à plusieurs reprises par de l'eau bouillante de façon à obtenir 1000 c³ de liqueur qui a été filtrée.

Après avoir laissé en contact deux heures 10 c³ de chacune des solutions iodique et tannique, nous avons employé 9 c³ 4 d'hyposulfite pour obtenir la décoloration.

Or $10 - 9.4 = 0\text{c}^3 6$ soit six divisions.

Ce tan renfermait 6 0/0 de tannin.

Titrage d'un cachou. — Il semble que la forte coloration de la liqueur tannique obtenue avec le cachou nuise à la netteté de la fin de la réaction ; il n'en est rien : Le bleu de l'iodure d'amidon forme avec le rouge brun du cachou, une coloration qui rend la liqueur violacée et absolument opaque.

La fin de la réaction est annoncée par la transparence du milieu.

Acide gallique.

Les deux acides tannique et gallique existant fréquemment dans la même substance, notre méthode peut s'appliquer aussi au dosage de l'acide gallique.

Nous avons remarqué qu'un gramme d'iode forme avec 0^{gr} 467 d'acide gallique une combinaison iodo-gallique neutre.

Nous prendrons dans ce cas $4 \times 0.467 = 1^{\text{gr}} 87$ d'acide gallique commercial que l'on dissoudra dans q.s. d'eau pour obtenir 1000 c³.

On opère absolument comme pour le tannin ; le nombre de C³ de solution d'iode employés exprimés en divisions indique le pourcentage de la matière en acide gallique pur.

Mélange de tannin et d'acide gallique

Après avoir lessivé la matière par l'eau bouillante on opère comme précédemment pour le dosage du tannin, en prenant 4^{gr} 54 de matière ; on note le nombre de c³ d'iode employés soit T + G ce poids (acide gallique et tannin).

On mesure de nouveau 10 c³ de liqueur tannante : on y ajoute 1 gr. de poudre de peau : on abandonne 12 heures, on filtre, on lave et on mélange avec 10 c³ d'iode titré ; après 2 heures de contact, on verse l'hyposulfite.

Soit G¹ le nombre de c² employés en iode.

La quantité de tannin sera $T + G - G^1$.

La quantité d'acide gallique ne sera pas G¹ exprimé en divisions parce que nous avons opéré sur 4^{gr} 54 de matière au lieu d'opérer sur 1^{gr} 87.

Il faut donc faire une correction et multiplier le nombre de G¹ exprimé en divisions par 0.44. qui est le rapport des poids des prises d'essais des acides gallique et tannique.

Ex : nous avons employé au 1^{er} dosage 0 c³ 8 d'iode titré ; à la seconde opération, après l'élimination du tannin par la peau, nous avons employé 0 c³ 2 d'iode.

Or $0.8 - 0.2 = 0.6$ soit six divisions = 6 0/0 de tannin.

0.2 équivaldrait à 2 0/0 d'acide gallique ; mais avec la correction nous obtenons $2 \times 0.44 = 0^{\text{gr}} 820/0$ d'acide gallique.

**N° 117. — Action des phénols et du naphtalène sur les copals ;
par M. Ch. COFFIGNIER.**

Quant on soumet les différents copals à l'action des phénols ou du naphtalène, en vase clos, à des températures variant entre

260 et 290°, et à des pressions de 2 à 6 atmosphères, selon la nature des copals employés, on rend ceux-ci solubles, *sans aucune perte*, dans le mélange huile de lin - essence de térébenthine. Telles sont les conclusions de M. Terrisse (1). On sait que ce résultat est obtenu, *mais avec perte notable*, quand on pyrogène les copals.

J'ai voulu me rendre compte des modifications apportées dans les propriétés générales des copals traités par ces deux méthodes. J'ai opéré sur du copal de Madagascar dont j'ai donné précédemment les caractères généraux (2) : je l'ai rendu soluble par la méthode de M. Terrisse et par la simple pyrogénéation ; et voici les résultats que j'ai obtenus dans les deux cas :

1° Copal de Madagascar pyrogéné.

Le copal est très foncé, brillant, beaucoup moins dur qu'avant la pyrogénéation :

D ₁₆	1.062
Point de fusion (se ramollit à 135°)...	205°
Chiffre de l'acide.....	68.2
Indice de Kottstorfer.....	44.9

Action des différents dissolvants par ébullition directe :

Alcool éthylique. — Solution jaune pâle, insoluble brun foncé, compact. Insoluble 0/0, 91.80.

Ether ordinaire. — Solution jaune, insoluble brun foncé, dur et brillant. Insoluble 0/0, 51.80.

Alcool méthylique. — Solution jaune pâle, insoluble sablonneux jaune sale. Il faut filtrer. Insoluble 0/0, 93.30.

Benzène. — La solution est brun rouge foncé. On peut l'estimer à peu près complète, l'insoluble étant constitué surtout par des impuretés. Insoluble 0/0, 1.50.

Acétone. — La solution est jaune clair, laiteuse ; il est très difficile de chasser le dissolvant. Insoluble 0/0, 84.80.

Alcool amylique. — Solution jaune rougeâtre. Insoluble 0/0, 66.70.

Chloroforme. — A l'ébullition, la dissolution paraît complète. Insoluble 0/0, 1.70.

(1) *Brevet français*, n° 334,300 ; octobre 1904.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 551 ; 1903.

Aniline. — L'attaque commence à froid ; à l'ébullition, il se forme une masse gélatineuse qui augmente au refroidissement. On distingue dans la masse des parties inattaquées. Il est impossible de sortir cette masse du ballon. Insoluble 0/0, indéterminable.

Aldéhyde benzoïque. — A froid, on constate une attaque énergique, la solution est rouge. A chaud, elle passe au brun rouge foncé. L'insoluble, très faible, contient des impuretés. Insoluble 0/0, 2.

Tétrachlorure de carbone. — Très peu d'insoluble, avec des impuretés. Insoluble 0/0, 4.

Essence de térébenthine. — Solution brun rouge foncé, presque complète. Des impuretés et de l'insoluble net, rouge brun, brillant. Insoluble 0/0, 3.60.

Acétate d'amyle. — Il ne paraît pas y avoir d'attaque à froid. A chaud, la solution est jaune rougeâtre, trouble. L'insoluble est brun rouge foncé, brillant. Insoluble 0/0, 51.20.

2° *Copal de Madagascar solubilisé par le naphthalène.*

Le copal est peu foncé, brillant et dur :

D ₁₆	1.061
Point de fusion (se ramollit à 100°) ...	165°
Chiffre de l'acide	68.
Indice de Kottstorfer.....	65.9

Action des différents dissolvants par ébullition directe :

Alcool éthylique. — Solution jaune clair, insoluble blanc sale, volumineux et friable. En séchant, il devient jaune sale et compact. Insoluble 0/0, 74.40.

Ether ordinaire. — Solution jaune rougeâtre, Insoluble 0/0, 19.70.

Alcool méthylique. — Solution jaune paille. Insoluble brun, compact, dur et brillant. Insoluble 0/0, 86.80.

Benzène. — A l'ébullition, la dissolution paraît complète très rapidement, jaune rougeâtre. A froid, il se fait un dépôt et l'insoluble séché est jaune brun, friable. Insoluble 0/0, 40.

Acétone. — Solution jaune, trouble, infiltrable. L'insoluble est jaune sale, volumineux et friable. Insoluble 0/0, 65.

Alcool amylique. — La dissolution paraît très rapidement com-

plète à l'ébullition ; la solution est rougeâtre. A froid, il se fait un dépôt qui, séché, est rouge, brillant et dur. Insoluble 0/0. 12.80.

Chloroforme. — L'attaque commence à froid, en donnant une solution jaune. A l'ébullition, la dissolution est complète ; elle passe au jaune rougeâtre. Aucun dépôt à froid.

Aniline. — Attaque énergique à froid, solution rouge. A l'ébullition, dissolution complète et rapide, solution brun foncé, ne changeant pas à froid.

Aldéhyde benzoïque. — Attaque énergique à froid, solution jaune. Solution rouge foncé et complète à l'ébullition. Pas de dépôt à froid.

Tétrachlorure de carbone. — Attaque à froid. Solution rapidement complète à l'ébullition, jaune rougeâtre. Dépôt à froid. Insoluble 0/0, 25.80.

Essence de térébenthine. — A l'ébullition, la dissolution paraît rapidement complète, rougeâtre. A froid, insoluble brun rouge, dur, brillant et foncé. Insoluble 0/0, 52.10.

Acétate d'amylo. — Solution jaune, légèrement rougeâtre, obtenue très rapidement à chaud. Se maintient à froid.

En comparant l'ensemble de ces propriétés à celles déjà reconnues pour le copal naturel, on peut établir le tableau suivant :

	Copal de Madagascar naturel	Copal de Madagascar pyrogéné	Copal de Madagascar solubilisé par le naphthalène
D ₁₆	1.058	1.062	1.961
Point de fusion.....	> 300°	205°	165°
Chiffre de l'acide.....	93.	68.2	68.
Indice de Kottstorfer.....	70.1	44.9	65.9
Insolubles 0/0			
Alcool éthylique.....	73.80 0/0	91.80 0/0	74.40
— méthylique.....	79.60 »	93.30 »	86.80
— amylique.....	22.40 »	66.70 »	12.80
Ether ordinaire.....	65.00 »	51.80 »	19.70
Chloroforme.....	69.00 »	1.70 »	soluble
Tétrachlorure de carbone.	85.00 »	4.00 »	25.80
Essence de térébenthine..	60.30 »	3.60 »	52.10
Acétone.....	64.30 »	84.80 »	65.00
Benzène.....	78.40 »	1.50 »	40.00
Aniline.....	17.80 »	indéterminable	soluble
Aldéhyde benzoïque.....	21.80 »	2.00 0/0	soluble
Acétate d'amylo.....	24.60 »	51.20 »	soluble

REMARQUES. — Dans le cas du copal pyrogéné, on constate que la solubilité a diminué dans les alcools éthylique, méthylique et amylique, l'acétone et l'acétate d'amyle ; elle a légèrement augmenté dans l'éther sulfurique et considérablement dans le tétrachlorure de carbone, l'essence de térébenthine, le benzène, l'aldéhyde benzoïque et le chloroforme. Pourtant, dans aucun cas, on ne constate une solubilité complète.

Pour le copal traité par le naphthalène, peu ou pas de différence de solubilité dans l'alcool éthylique et l'acétone ; diminution dans l'alcool méthylique seulement et, dans tous les autres cas, augmentation plus ou moins considérable de la solubilité et même solution complète et stable dans : *chloroforme, aniline, aldéhyde benzoïque et acétate d'amyle*.

Ces deux manières de rendre le copal propre à la fabrication des vernis ne modifient donc pas le copal de la même façon : c'est ainsi que le copal pyrogéné est très soluble dans l'essence de térébenthine, tandis que le copal solubilisé l'est, au contraire, peu. Par contre, le copal solubilisé est complètement soluble dans l'acétate d'amyle alors que le copal pyrogéné est très peu soluble.

Quelle que soit la méthode employée pour rendre le copal soluble, on constate que la densité est légèrement augmentée, le point de fusion abaissé dans de larges proportions ; le chiffre de l'acide et celui de Köttstorfer sont aussi plus bas. Mais ce dernier est plus abaissé pour le copal pyrogéné que pour le copal solubilisé.

A ce propos, je ferai remarquer que, dès 1901 (1), j'avais observé que la solubilisation d'un copal étant obtenu, le chiffre de l'acide avait *toujours* baissé. J'en avais fourni la preuve en déterminant le chiffre de l'acide sur toute une série de copals naturels et sur leurs produits de pyrogénéation.

Le traitement au naphthalène conduit à un résultat identique et, pourtant, la solubilisation est obtenue sans faire disparaître d'acides libres, puisque le poids du copal mis en œuvre, ne change pas.

Cette action du naphthalène permet de résoudre la question de la fabrication rationnelle des vernis. L'usage de l'autoclave, préconisé déjà par Schützenberger (2) et Violette (3), trouve ici un emploi parfait.

(1) *Revue de chimie industrielle*, p. 55.

(2) Brevet 16472 ; année 1856.

(3) Année 1866 (emploi de l'autoclave à 400° sous une pression de 20 atmosphères).

Au point de vue industriel, les avantages de cette méthode sont les suivants :

- 1° Utilisation intégrale du copal employé ;
 - 2° Obtention, avec un même copal, de vernis plus pâles que par les procédés de pyrogénéation ;
 - 3° Conservation presque complète au copal d'une de ses propriétés les plus précieuses, la dureté.
-

BIBLIOGRAPHIE

Diagnostic chimique, microscopique et parasitologique, par J. GUIART et L. GRIMBERT. 1 vol. de 960 p., 500 fig., édité chez de Rudeval, Paris. Prix : 15 francs.

Le livre que MM. J. Guiart et L. Grimbert présentent au monde médical et pharmaceutique, possède cette particularité de réunir, côte à côte des notions se rattachant à des sciences différentes et qu'on est accoutumé de voir séparées dans des traités distincts. Tel qu'il est, il représente l'ensemble des connaissances d'ordre scientifique que doivent posséder le médecin et le pharmacien, pour résoudre les questions d'ordre divers qui se posent journellement devant eux, pour établir ou confirmer un diagnostic.

La première partie est consacrée tout entière à la bactériologie. Les différents procédés de stérilisation, la préparation des milieux de culture, l'isolement des germes, les ensemencements, l'examen des cultures, le diagnostic des bactéries par leur fonction biochimique et l'examen microscopique y sont exposés avec beaucoup de méthode et de clarté.

Dans la seconde partie, de beaucoup la plus importante de l'ouvrage, les auteurs étudient l'application des méthodes physiques et chimiques à l'examen des principaux tissus normaux et pathologiques. Le sang, le pus, les liquides des sérosités et des kystes, le lait, la sécrétion nasale, le poumon, la bouche et le pharynx, l'estomac, l'intestin, le foie, la peau, l'oreille, l'œil, les organes génitaux et enfin l'urine sont successivement étudiés sur un plan uniforme, qui comprend l'examen chimique, microscopique et parasitologique.

Il faut signaler, en particulier, l'important chapitre consacré au

sang et au diagnostic des maladies parasitaires qui s'y rapportent. Il faut mentionner également toute la partie relative au chimisme stomacal, où l'on trouvera exposés les résultats qui paraissent actuellement acquis sur cette obscure question.

L'étude des nombreux parasites que l'on rencontre dans les matières fécales est traitée avec tous les développements qu'elle mérite. La partie relative aux parasites de la peau est également d'un intérêt particulièrement attachant.

La dernière partie de l'ouvrage est relative à l'examen des urines. Nous ne dirons pas que le besoin d'un traité d'analyse des urines se faisait particulièrement sentir, on refuserait de le croire; les livres de ce genre sont légion. Ce qui distingue nettement celui-ci, c'est le choix des méthodes et la clarté de l'exposition. On y chercherait en vain la description de l'énorme quantité d'uréomètres connus à l'heure actuelle, mais on y trouvera un procédé irréprochable pour doser l'urée. Il apparaît à chaque ligne que l'auteur a essayé, discuté, contrôlé toutes les méthodes qu'il expose. Avec ce guide on ne risque pas de s'engager dans une impasse ni de se heurter à l'irréalisable. Ce caractère essentiellement pratique domine l'ouvrage tout entier; les 500 figures très soignées qui illustrent le texte en font, suivant l'expression des auteurs, « un véritable atlas clinique ».

Les auteurs ont été volontairement incomplets parce qu'ils ont choisi, parce qu'ils ont criblé, laissant passer le menu et l'incertain pour retenir l'important et le sûr. Ils ne se sont pas souciés de tout dire, mais d'être vrais et de dire clairement.

Leur livre recevra des étudiants et des praticiens l'accueil empressé qu'il mérite. Il rappellera ou enseignera aux médecins quel précieux concours peuvent leur apporter « ces sciences jadis accessoires et aujourd'hui fondamentales de la médecine ».

Il sera plus utile encore aux pharmaciens en leur montrant toute l'étendue du champ dans lequel leur culture scientifique leur permet de travailler.

Pour tous, il sera essentiellement le livre du laboratoire.

AMAND VALEUR.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° — 118. Action de l'oxygène sur le cæsium-ammonium ;
par M. E. RENGADE

L'oxydation du potassium et du sodium dissous dans l'ammoniac liquéfié a été étudiée par M. Joannis (1) qui a obtenu en particulier pour le potassium, par ce procédé, trois oxydes : K^2O^2 , blanc ; K^2O^3 , rouge brique, et K^2O^4 , jaune de chrome.

Ayant entrepris l'étude des oxydes de cæsium, dont on n'avait jusqu'ici décrit que le protoxyde Cs^2O (2), j'ai essayé sur ce métal la réaction précédente. Les premières expériences ont été faites avec du cæsium préparé par le procédé d'Erdmann et Mencke (action du magnésium sur l'hydrate de cæsium) (3); cette méthode est pénible et ne donne que de très mauvais rendements. Au cours de ses recherches sur la réduction des chlorures métalliques par le calcium, M. E. Hackspill (4) a donné récemment une méthode de préparation des métaux alcalins d'une application très facile et conduisant à d'excellents résultats. C'est celle que j'ai utilisée dans la suite : le chlorure de cæsium est réduit par de la limaille de calcium dans une nacelle en fer contenue dans un tube de Bohême où l'on fait le vide, et que l'on chauffe au rouge sur une grille à gaz. Il est nécessaire, pour avoir le cæsium tout à fait pur, de le distiller une deuxième fois dans le vide, en le chauffant à la plus basse température possible, dans un bain de paraffine.

Le métal est conservé sous de l'huile de vaseline, où il s'oxyde du reste peu à peu à la surface.

(1) JOANNIS, *C. R.*, 1893, t. 116, p. 1370 et *Ann. Phys. Chim.* (8), 1906, t. 7, p. 64.

(2) BEKETOFF, *Journ. Soc. phys. Chim. Russe.*, 1894, t. 2, p. 247 et t. 3, p. 541.

(3) ERDMANN et MENCKE, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1899, t. 21, p. 259.

(4) HACKSPILL, *C. R.*, 1905, t. 140.

La manipulation d'un métal qui s'enflamme immédiatement au contact de l'air demande quelques précautions. En le coupant sous l'huile avec un canif, on peut pendant quelques secondes manier à l'air le morceau obtenu, préservé de l'oxydation par la couche d'huile qu'il entraîne avec lui. On l'introduit alors dans un entonnoir cylindrique à longue pointe effilée, plongeant dans de l'éther de pétrole bien sec, et fermé par un bouchon à deux trous communiquant avec un appareil à acide carbonique sec et avec une trompe à eau. On aspire l'éther de pétrole qui vient baigner le morceau de césium, puis on interrompt le vide et fait arriver l'acide carbonique, de manière à laisser s'écouler l'éther. En répétant deux ou trois fois cette opération on enlève toute trace de matière grasse. On laisse passer pendant quelques minutes l'acide carbonique, pour entraîner les vapeurs d'éther, puis on place l'entonnoir horizontalement et on en chauffe légèrement la pointe; celle-ci est alors introduite dans le tube à expérience, plein d'acide carbonique, et en redressant l'appareil le métal fondu se filtre à travers le tube effilé et vient couler à l'extrémité en formant un globule parfaitement brillant. On enlève alors l'entonnoir, et l'on fait le vide rapidement dans le tube à expérience.

Celui-ci est un simple tube à essai, fermé à sa partie supérieure par un bouchon à robinet communiquant avec un ajutage latéral, que l'on fixe avec un peu de mastic Golaz à l'extrémité d'un tube de plomb communiquant par différents robinets avec une trompe à mercure, un manomètre, un récipient à ammoniac liquide et un générateur à oxygène.

L'ammoniac était préparé au moyen de lessive de soude et de chlorure d'ammonium pur, séché sur de la soude et sur des fils de sodium, puis liquéfié sur du sodium, suivant un dispositif indiqué par M. Moissan, de manière à perdre toute trace d'humidité. Il était ensuite redistillé et condensé dans un tube en verre d'Iéna, muni d'un robinet à pointeau, où on le conservait sur quelques fragments d'amidure de sodium.

L'oxygène était obtenu très commodément au moyen d'oxylithe placée dans un petit appareil genre Kipp. Le gaz ainsi produit était très pur et ne contenait que 10/0 environ de résidu non absorbable par le pyrogallate, et constitué par de l'azote. Il était séché sur de la potasse fondue et sur de l'acide métaphosphorique, enfermés dans des tubes de dimensions assez grandes, de manière à n'utiliser dans chaque expérience qu'un gaz ayant séjourné plusieurs heures au contact des matières desséchantes.

Chaque prise de gaz était mesurée au moyen d'une jauge, constituée simplement par une burette graduée, dont la partie supérieure communiquait avec le générateur à oxygène et dont la partie inférieure était reliée, au moyen d'un tube en caoutchouc épais, à une cuvette à mercure que l'on pouvait soulever et abaisser à volonté.

Les expériences étaient ainsi conduites : Après avoir taré le tube vide, puis contenant le cæsium, on le refroidissait au moyen d'un mélange de neige carbonique et d'acétone, et on y condensait une certaine quantité d'ammoniac. On y introduisait ensuite un volume mesuré d'oxygène, dont on recueillait l'excès, après que l'oxydation était terminée, au moyen de la trompe à mercure, tout en refroidissant énergiquement l'ammoniac. Quant le gaz recueilli à la trompe était entièrement absorbable par l'eau, ou volatilisait rapidement l'excès d'ammoniac, et l'on terminait l'expérience en faisant le vide complet dans le tube. Celui-ci était donc toujours pesé vide de gaz.

Bioxyde de cæsium. — Quant on fait arriver de l'oxygène au contact de cæsium dissous dans un excès d'ammoniac, et maintenu vers -60° , on constate une absorption rapide, surtout en agitant l'appareil. Il se produit un précipité blanc assez volumineux, et adhérant facilement aux parois du tube. En même temps la coloration bleue de la solution diminue d'intensité, et disparaît brusquement lorsque tout le métal est oxydé. Le précipité blanc formé, en suspension dans l'ammoniac, continue à absorber l'oxygène en devenant rougeâtre, puis brun chocolat. Cette coloration s'atténue à son tour peu à peu en virant au jaune, et devient finalement jaune serin. L'oxydation est alors terminée.

Ces variations de coloration marquent visiblement trois étapes successives d'oxydation correspondant, la première à la disparition du métal ammonium, la deuxième à la coloration brune du précipité, la troisième à la coloration jaune serin qui coïncide avec la fin de l'absorption de l'oxygène.

Il semble donc indiqué, pour avoir à l'état de pureté le premier oxyde, de n'introduire l'oxygène dans l'appareil que lentement, de manière à éviter un excès de ce gaz entraînant la formation d'un peu d'oxyde brun.

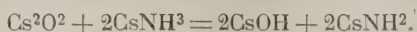
En opérant ainsi on obtient, après avoir chassé l'excès d'ammoniac, une poudre blanchâtre à laquelle on serait tenté d'attribuer la formule Cs^2O^2 si l'on se bornait à déterminer l'augmentation de poids du tube à expérience. Mais en mesurant en même

temps l'oxygène absorbé, on s'aperçoit qu'il est en quantité trop faible par rapport à cette formule, et d'autant plus faible qu'on a conduit l'expérience plus lentement. Comme il ne se dégage d'ailleurs aucun autre gaz, on en conclut qu'il y a eu en même temps fixation des éléments de l'ammoniac.

Si du reste, on examine au microscope le contenu du tube, on s'aperçoit qu'il n'est pas homogène, et l'on constate la présence, à côté d'une poudre blanche opaque, de cristaux transparents relativement très volumineux.

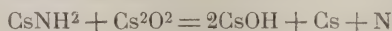
Enfin, en chauffant légèrement un point du tube contenant le précipité, on voit tout d'un coup se produire une légère explosion, avec formation d'un miroir métallique de césium volatilisé, en même temps qu'il se dégage de l'azote. Il reste au fond du tube une matière jaunâtre éclaboussée. Le même phénomène se passe si on laisse entrer un peu d'oxygène ou d'air dans le tube (1).

L'explication de cette expérience est très simple : il s'est produit, entre le bioxyde de césium formé et le métal-ammonium en excès, une réaction secondaire, avec formation d'amidure et d'hydrate :



De sorte qu'en définitive, en oxydant lentement ce métal ammonium, on obtient un mélange de bioxyde, d'hydrate, et d'amidure de césium, et l'augmentation de poids observée est sensiblement la même que pour du bioxyde pur, puisqu'elle correspond, en définitive, à la fixation de $\text{NH}^3 = 17$ à la place de $\text{O} = 16$.

Quand on chauffe ce mélange, l'amidure et le bioxyde réagissent l'un sur l'autre en produisant l'explosion observée, avec mise en liberté d'azote et volatilisation de césium :



L'action seule de l'oxygène, qui en oxydant l'amidure, comme on peut l'observer directement, une grande quantité de chaleur, produit la même explosion.

Si même on conduit très lentement l'oxydation du métal ammonium, on obtient une matière qui ne détonne plus par la chaleur, et ne contient qu'un mélange d'amidure et d'hydrate.

(1) Dans mes expériences préliminaires, craignant que les propriétés explosives de l'oxyde de césium que je préparais ne fussent dues à une impureté de l'oxygène employé, j'ai effectué l'oxydation au moyen d'air atmosphérique purifié par la potasse. Le résultat a été, bien entendu, le même.

Pour constater directement la formation de l'amidure, il suffit de laver à l'ammoniac liquéfié le précipité résultant de cette oxydation lente: Le liquide de lavage abandonne, après évaporation, des cristaux transparents présentant toutes les propriétés de l'amidure de césium (1).

Dès lors, pour éviter cette réaction secondaire, il faudra opérer le plus rapidement possible l'oxydation du césium-ammonium. On y arrive en agitant énergiquement la solution métallique au contact d'un excès d'oxygène, que l'on enlève à la trompe dès que la décoloration est complète. La mesure de l'oxygène absorbé et la détermination de l'augmentation de poids du tube vérifient dans ce cas, d'une manière très satisfaisante, la formule Cs_2O_2 .

Il est intéressant de mesurer également l'oxygène actif, c'est-à-dire dégagé au contact de l'eau et du noir de platine. On y arrive très simplement en introduisant un peu de noir dans la tubulure latérale du tube à expérience, que l'on plonge dans l'eau distillée; en ouvrant ensuite le robinet, l'eau se précipite dans le tube, entraînant le platine pulvérulent, et l'oxygène se dégage. On mesure son volume dans le tube même au moyen d'un jaugeage à l'eau distillée, ce qui permet d'analyser ensuite le liquide et de vérifier, à l'aide du réactif de Nessler, qu'il ne contient que des quantités insignifiantes d'ammoniaque, et par suite que l'oxyde analysé ne contenait que des traces d'amidure. Il est cependant impossible de conduire l'opération assez rapidement pour empêcher complètement cette réaction secondaire.

Voici les résultats d'une expérience :

Poids de césium mis en œuvre 0^{gr},2900 ;

Durée de l'oxydation : 3 minutes :

Augmentation de poids 12.24 0/0 (théorie 12,03).

Oxygène absorbé par milliatome de césium 11^{cc},1 (th. 11^{cc},2).

Oxygène actif par milliatome de césium 5, 46 (th. 5,60).

(Traces d'ammoniaque et d'acide azoteux).

Le bioxyde de césium ainsi préparé est une poudre d'un blanc légèrement rosé, d'aspect soyeux, se révélant à l'examen micros-

(1) On pourrait aussi supposer qu'au lieu d'un mélange équimoléculaire d'amidure et d'hydrate de césium, il se produit, dans l'oxydation lente du césium-ammonium, le composé $\text{NH}^+\text{Cs}^+(\text{OH})^-$, analogue au composé correspondant de sodium dont M. Joannis (*loc. cit.*) a observé la formation en oxydant le sodammonium. En tous cas, si un pareil corps se produit avec le césium, il est dissocié par l'ammoniac, puisqu'un lavage avec ce liquide entraîne de l'amidure de césium.

copique comme formé de fines aiguilles enchevêtrées. Il fond sous l'action de la chaleur en un liquide jaunâtre et redevient blanc après solidification.

Trioxyde de cæsium. — Si, après avoir oxydé rapidement le cæsium-ammonium jusqu'à décoloration, on continue l'action de l'oxygène, celui-ci est absorbé, quoique plus lentement, et le précipité en suspension dans l'ammoniac brunit peu à peu, en même temps qu'il devient moins volumineux. Après quelques minutes d'agitation, on arrive à une teinte chocolat foncé; si l'on arrête à ce moment l'oxydation, et que l'on chasse l'excès d'ammoniac, on obtient un précipité brun, dont la composition répond très sensiblement à la formule Cs_2O^3 . Il est d'ailleurs difficile d'apprécier exactement le maximum de coloration, et d'obtenir un produit exempt de bioxyde ou de peroxyde. L'existence d'un oxyde intermédiaire est cependant bien démontrée par sa coloration, très différente de celle des deux autres.

Le produit, analysé comme précédemment, nous a donné : Augmentation de poids 18,1 au lieu de 18,04. Oxygène absorbé par milliatome de métal $16^{\text{cc}}2$ au lieu de $16^{\text{cc}}8$. Oxygène actif $10^{\text{cc}}4$ au lieu de $11^{\text{cc}}12$. — On trouve des traces d'azotites et d'azotates, décelées par l'empois d'amidon ioduré et par la brucine. Elles proviennent de l'oxydation ultérieure de la petite quantité d'amidure formée, comme il a été dit tout à l'heure, pendant la décoloration du métal-ammonium. Si l'on conduit lentement cette première partie de l'oxydation, on trouve un trioxyde très impur, contenant une forte proportion de nitrite et de nitrate.

Le trioxyde de cæsium est un précipité d'un brun chocolat foncé quand il est mouillé par l'ammoniac, d'un brun clair à sec. Dans quelques préparations, l'examen microscopique montre de petits losanges très nets. Chauffé, il noircit, puis fond en un liquide noir; exposé à l'air, il blanchit rapidement.

Peroxyde de cæsium. — Si l'on continue à agiter au contact d'oxygène le trioxyde en suspension dans l'ammoniac liquifié, son volume continue à diminuer et sa teinte brune disparaît peu à peu pour faire place à une coloration jaune, qui devient d'un beau jaune serin quand l'absorption est terminée, ce qui exige une agitation prolongée. La composition du nouveau produit répond à la formule d'un tétroxyde Cs_2O^4 : Augmentation de poids 23,93 au lieu de 24,06 — oxygène absorbé $22^{\text{cc}}26$ par milliatome le cæsium, au lieu de $22^{\text{cc}}4$. — Oxygène actif $15^{\text{cc}}6$ au lieu de $16^{\text{cc}}8$. Il y a toujours une petite quantité d'azotite et d'azotate.

L'oxyde sec est jaune clair. Chauffé, il fond en un liquide brun et redevient jaune après solidification.

Ainsi l'action de l'oxygène sur le cæsium-ammonium permet de démontrer l'existence de trois oxydes Cs_2O_2 , Cs_2O_3 , Cs_2O^4 et de les préparer à peu près purs. Il est toutefois impossible d'éviter la présence, par suite de réactions secondaires, d'une certaine quantité d'hydrate et d'amidure, ou de ses produits d'oxydation, nitrite et nitrate, à l'état de traces quand la première partie de l'oxydation a été conduite très rapidement, en proportion considérable quand l'oxydation a été lente.

(Institut de Chimie appliquée, laboratoire de 1^{re} année).

N° 119. — Action de l'oxygène sur le rubidium-ammonium par M. E. RENGADE

On n'a décrit jusqu'ici que deux oxydes anhydres de rubidium : le protoxyde, Rb^2O , préparé par Beketoff (1) en faisant réagir sur le métal la quantité théorique d'oxygène, et le peroxyde Rb^2O^4 préparé par Erdmann et Köthner (2) en brûlant le métal dans un excès d'oxygène, et auquel ils donnent la formule RbO^2 .

On pouvait espérer que l'oxydation du rubidium-ammonium conduirait à préparer trois oxydes, correspondant à ceux de cæsium décrits dans le mémoire précédent. Je n'ai pu cependant obtenir que le bioxyde Rb^2O_2 et le peroxyde Rb^2O^4 . Les appareils employés étaient les mêmes que ceux décrits plus haut. Le métal était préparé par l'action du calcium sur le chlorure de rubidium, et manié avec les mêmes précautions que le cæsium ; il est du reste moins facilement altérable.

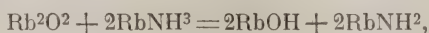
Bioxyde de rubidium. — La solution de rubidium dans l'ammoniac liquéfié absorbe l'oxygène en donnant, comme avec le cæsium, un précipité blanc, mais beaucoup plus volumineux. Aussi est-il nécessaire d'opérer sur une solution plus étendue et d'agiter très énergiquement, si l'on veut rendre l'oxydation assez rapide pour éviter autant que possible la formation d'amidure. On obtient, dans ces conditions, une matière blanc rosé, d'apparence cristallisée au microscope, bien que moins nettement que l'oxyde correspondant de cæsium. Chauffé, cet oxyde fond en un liquide jaune, se solidifiant en une masse blanchâtre. Son analyse

(1) BEKETOFF, *Bul. Acad. St-Petersb.*, 1894, t. 4, p. 117.

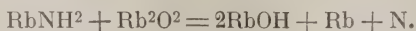
(2) ERDMANN et KÖTHNER, *Liebigs Annalen*, 1897, t. 294 p. 55.

vérifie la formule Rb^2O^2 : Augmentation de poids 19,4 0/0 au lieu de 18,7. Oxygène absorbé, par milliatome de métal, $11^{\text{cc}},8$; théorie $11^{\text{cc}},2$. Oxygène actif $5^{\text{cc}},7$; théorie $5^{\text{cc}},6$.

Si l'oxydation du métal ammonium est conduite plus lentement, on obtient une absorption trop faible d'oxygène, et un produit qui détone par la chaleur avec volatilisation de rubidium et dégagement d'azote. L'explication de ce phénomène est identique à celle donnée précédemment pour le césium : le bioxyde de rubidium réagit sur le métal-ammonium en donnant de l'hydrate et de l'amidure :



et l'explosion observée résulte de l'oxydation de cet amidure par le bioxyde en excès :



Peroxyde de rubidium. — Si l'on agite au contact d'oxygène le bioxyde en suspension dans l'ammoniac liquéfié, on le voit diminuer de volume et jaunir peu à peu, d'une manière continue, sans qu'il soit possible d'observer une teinte intermédiaire plus foncée. Quand l'absorption d'oxygène est terminée, on a un précipité jaune serin clair, qui après volatilisation de l'ammoniac, est d'un jaune pâle. Il fond en un liquide brun foncé et redevient jaune après refroidissement. C'est le peroxyde de rubidium Rb^2O^4 déjà préparé par une autre voie par Erdmann et Köthner. On trouve en effet : augmentation de poids 37,06 0/0 au lieu de 37,42. Oxygène actif $15^{\text{cc}},7$ au lieu de $16^{\text{cc}},8$; avec une petite quantité de nitrite et de nitrate provenant de l'oxydation de l'amidure.

J'ai répété comparativement les expériences de M. Joannis (1) sur l'oxydation du potassammonium : On voit très nettement le bioxyde blanc de potassium, agité avec un excès d'oxygène, se colorer peu à peu et arriver à une teinte rappelant le rouge brique clair, puis cette teinte virer progressivement au jaune pâle, en donnant le peroxyde K^2O^4 . Il n'y a donc aucun doute sur la formation d'un oxyde rouge intermédiaire entre K^2O^2 et K^2O^4 .

Il est singulier de voir le potassium et le césium former trois oxydes M^2O^2 , M^2O^3 et M^2O^4 , tandis que le rubidium, dont les propriétés sont intermédiaires entre celles de ces deux métaux, ne donne que les deux oxydes extrêmes M^2O^2 et M^2O^4 . Il se peut du

(1) JOANNIS, *C. R.* 1893, t. 116, p. 1370 et *Ann. Phys. Chim.* (8), 1906, t. 7, p. 64.

reste que le trioxyde Rb^2O^3 existe, et se forme dans les expériences précédentes : mais alors il faut admettre que sa couleur est blanc jaunâtre pâle, intermédiaire entre celles du bioxyde et du peroxyde. En tous cas il est impossible de constater son existence au cours de ces expériences.

On peut donc comparer les oxydes formés par les trois métaux voisins K, Rb, Cs dans le tableau suivant :

	Bioxyde M^2O^2 .	Trioxyde M^2O^3 .	Peroxyde M^2O^4 .
Potassium.....	blanc rosé	rouge brique clair (jaunâtre à sec)	jaune pâle
Rubidium.....	blanc rosé	?	jaune clair
Cæsium.....	blanc rosé	brun chocolat	jaune serin

On voit que les trois métaux ammoniums donnent des réactions absolument parallèles, en mettant toutefois de côté le trioxyde de rubidium dont la formation dans ces expériences est problématique.

En outre il est une réaction commune aux trois métaux : c'est celle qui se passe entre le bioxyde et le métal ammonium en excès, quand l'oxydation se fait lentement, et donne naissance à de l'hydrate et à de l'amidure en proportions équimoléculaires. Je l'ai constatée avec le potassium comme avec le cæsium et le rubidium : le bioxyde de potassium, préparé par oxydation lente du potassammonium, détonne par la chaleur avec dégagement d'azote et projection de potassium métallique. M. Joannis (1) avait du reste constaté que certaines préparations de bioxyde de potassium détonnaient lorsqu'on laissait entrer de l'eau dans le tube, et avait donné comme explication provisoire de ce phénomène, la décomposition possible du bioxyde en métal et tétroxyde. En réalité ce phénomène ne se produit qu'avec les bioxydes préparés lentement. En opérant rapidement l'oxydation du métal ammonium, on obtient un oxyde ne contenant plus sensiblement d'amidure, et qui n'est plus doué de propriétés explosives.

On voit de plus que la préparation des oxydes au moyen des métaux ammoniums, excellente comme méthode de démonstration, ne permet pas d'avoir ces corps à l'état de pureté absolue. Si rapidement que l'on opère la décoloration du métal ammonium, il est impossible d'éviter la formation d'amidure et d'hydrate, à l'état de traces il est vrai, et donnant des dosages satisfaisants, mais décelables cependant par des réactifs sensibles. On pourrait, il est vrai, éliminer l'amidure par des lavages à l'ammo-

(1) JOANNIS, *ibid.*

moniac liquéfié. Mais outre que cela complique beaucoup les manipulations, il est bien difficile de débarrasser complètement, dans ces conditions, un précipité des substances solubles qui l'accompagnent. D'ailleurs, il resterait toujours l'hydrate, formé en même temps que l'amidure, et qui est insoluble ou tout au moins très peu soluble dans l'ammoniac.

Institut de chimie appliquée, laboratoire de 1^{re} année.

N° 120. — Sur la dissolution du sulfate de calcium dans l'eau salée; par MM. G. ARTH et CRÉTIEN.

On s'est déjà préoccupé de déterminer la quantité de sulfate de calcium que peuvent dissoudre des solutions aqueuses de chlorure de sodium. Dans ces derniers temps notamment, Franck et K. Cameron (*Journ. of. phys. chem.*, 1901 t. 5, p. 556) et Cloez (*Bul. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 167) ont publié des recherches sur cette question en se plaçant à des points de vue spéciaux. — Nous nous sommes proposé d'étudier d'une manière complète un cas particulier qui peut se présenter dans la fabrication des sels ignigènes, celui où l'on trouve simultanément en présence : de l'eau saturée, avec du sel solide et du sulfate de calcium en excès.

A priori, il était naturel de prévoir qu'il ne pourrait être question ici d'une solubilité pure et simple, dans le sens que l'on donne habituellement à cette expression ; on devait penser que les composés en présence conduiraient, par suite de double décomposition, à un équilibre particulier pour chaque température, cet équilibre ne pouvant d'ailleurs être calculé en s'appuyant sur la loi des masses, comme le font remarquer Frank et Kameron (*loc. cit.*, p. 574), et des irrégularités pouvant en outre résulter de la formation de composés peu solubles, comme il s'en produit pendant le schlottage.

Nos expériences ont été faites en introduisant dans un flacon : 200 cc. d'une solution de chlorure de sodium pur, saturée à la température ordinaire, avec 5 grammes de chlorure de sodium pur solide et 5 grammes de sulfate de calcium précipité, également pur, répondant exactement à la formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, comme nous l'avons vérifié par l'analyse du produit.

Le flacon soigneusement bouché était fixé sur l'arbre tournant d'un thermostat bien réglé, puis agité pendant 15 heures sans interruption. (Nous avons vérifié que 15 heures suffisent pour obtenir

l'équilibre, en faisant une expérience à 40° pendant un temps double; les résultats sont identiques dans les deux cas).

Après cette durée d'agitation, le flacon était placé au repos sur une étagère dans le thermostat toujours maintenu à la même température, et, lorsque le dépôt des sels solides était à peu près complet, ce qui exigeait 2 ou 3 heures, on prélevait l'échantillon destiné à l'analyse en remplaçant le bouchon du flacon par un bouchon de fiole à jet dont le tube plongeant était muni d'un filtre formé d'un tampon de coton.

On obtenait ainsi 100 grammes environ de solution parfaitement limpide dont la température était restée exactement celle de de l'expérience jusqu'à la sortie du flacon et l'introduction dans le vase bouché à l'émeri préalablement taré qui servait à les recueillir.

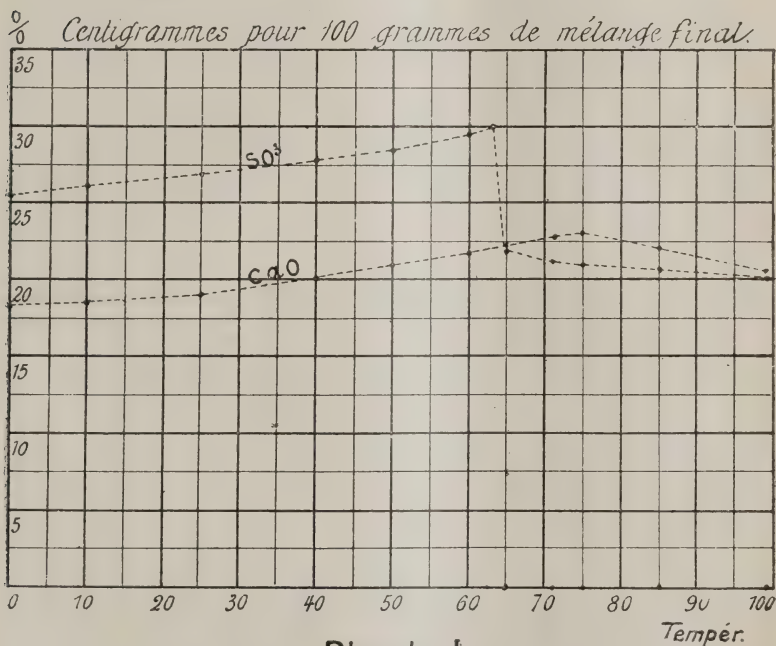


Planche I.

Les pesées étaient réduites au vide.

L'échantillon était enfin dilué à un litre dont on prenait des fractions pour effectuer les différents dosages : chaux, acide sulfurique, chlore, — lesquels se rapportaient donc toujours à des conditions exactement déterminées.

Nous avons ainsi dressé le tableau suivant, dans lequel pour 100 grammes du mélange final, on trouve :

Températures.	CaO.	SO ³ .	Cl.	CaSO ⁴ calculé par CaO.	CaSO ⁴ calculé par SO ³ .
0°	0.1838	0.2548	15.253	0.4464	0.4334
10	0.1845	0.2602	15.920	0.4477	0.4426
25	0.1899	0.2670	15.967	0.4609	0.4542
40	0.2035	0.2781	16.123	0.4938	0.4730
50	0.2100	0.2841	16.270	0.5093	0.4832
60	0.2185	0.2968	16.324	0.5305	0.5047
62,5	perdue	0.2993	16.361	—	0.5091
65	0.2240	0.2204	16.459	0.5435	0.3749
71	0.2299	0.2135	16.486	0.5578	0.3631
75	0.2309	0.2109	16.524	0.5603	0.3587
85	0.2225	0.2069	16.670	0.5399	0.3519
99	0.2068	0.2007	17.128	0.5066	0.3414

Ces nombres font voir immédiatement que les quantités de

% Centigrammes pour 100 grammes de mélange final.

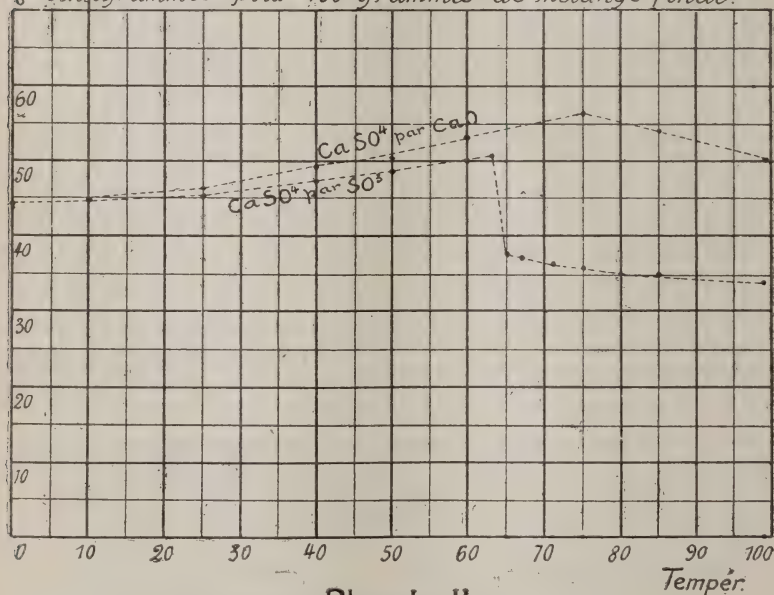


Planche II.

chaux et d'acide sulfurique ne varient pas parallèlement; le fait devient nettement visible si l'on trace pour ces deux séries de do-

sages une courbe en portant les températures sur l'axe horizontal et les quantités pour 100 en ordonnées.

On remarque alors une chute brusque de l'acide sulfurique aux températures de 62°,5 à 65°, alors que la quantité de chaux continue à croître encore un peu dans un intervalle d'une dizaine de degrés.

On peut aussi déduire de là que la *solubilité* du sulfate de calcium dans l'eau salée, calculée d'après le dosage d'un seul de ses composants, chaux ou acide sulfurique, ne répond à rien de réel ; le calcul fournissant des résultats très différents suivant que l'on prend la chaux ou l'acide sulfurique, comme base. — Si l'on effectue ces deux séries de calculs, les deux courbes qui les résument permettent de voir que le partage des composants se fait bien depuis les températures les plus basses qui ont été examinés, la chaux dissoute ne devant être, à aucun moment totalement combinée avec l'acide sulfurique.

En répétant les mêmes expériences avec l'eau saturée seulement de sel à la température ordinaire, sans ajouter de sel solide en excès, le phénomène est tout à fait semblable. Les courbes ont la même forme, sauf qu'il y a partout un peu moins de chaux et un peu plus d'acide sulfurique en solution ; pour ce dernier, la différence est surtout sensible aux températures élevées.

N° 121. — Recherches sur le plâtre ; par M. de FORCRAND.

Les phénomènes qui accompagnent la cuisson et la prise du plâtre ont depuis longtemps attiré l'attention.

Dès 1765, Lavoisier avait expliqué que « si l'on enlève *par le feu* au gypse son eau d'hydratation, il la reprend avec avidité lorsqu'on le *gâche* avec de l'eau ; il se fait une cristallisation subite et irrégulière, et les petits cristaux qui se forment se confondent les uns avec les autres. Il en résulte une masse très dure. »

Cette explication, bien qu'exacte, est évidemment insuffisante. Elle ne nous dit pas pourquoi le sulfate anhydre naturel (anhydrite) ne fait pas prise avec l'eau comme le plâtre, ni pourquoi le gypse ne doit pas être cuit à une température dépassant notablement 200°, ni pourquoi les cristaux, en se formant, forment une masse dure alors que beaucoup d'autres sels déshydratés ne font pas prise en s'hydratant de nouveau.

La théorie du plâtre s'est en même temps compliquée et éclaircie, grâce aux nombreux travaux de Berthier, de Landrin, du

Payen, de Marignac, de M. Le Chatelier, de M. Lescœur, de M. Ch. Cloëz, de M. Van't Hoff, de M. P. Rohland, et d'autres.

Actuellement, on admet l'existence des composés suivants :

1° Sulfate anhydre : SO_4Ca , qui formerait au moins trois variétés : l'une, identique à l'anhydrite, produite à haute température ; l'autre, obtenue par la déshydratation complète du gypse vers 140° et qui donnerait une troisième modification à chaud.

2° Sulfate hémihydraté : $\text{SO}_4\text{Ca} + 0,5\text{H}_2\text{O}$ qui se forme lorsqu'on chauffe le gypse sans dépasser 110° jusqu'à poids constant, et à laquelle on rattache le plâtre ordinaire, bien que ce produit contienne toujours un peu plus d'eau.

3° Sulfate bihydraté : $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, ou gypse.

On enseigne que les cristaux qui forment la masse du plâtre après la prise sont des cristaux de gypse, et ils en ont, en effet, la composition ; et l'expérience montre que, seuls, l'hémihydrate, le plâtre ordinaire et le sulfate anhydre préparé vers 140° , *font prise*.

La théorie, aujourd'hui admise pour la prise du plâtre, est due à M. Le Chatelier : l'hémihydrate préexistant ou formé tout d'abord est quatre ou cinq fois plus soluble dans l'eau que le gypse ; en se dissolvant, il forme une dissolution sursaturée par rapport au gypse qui laisse déposer ce dernier, tandis qu'elle redissout aussitôt une nouvelle quantité d'hémihydrate, et ainsi de suite. De sorte que, pendant les quelques minutes que demande la prise du plâtre, la totalité de la matière passe momentanément en dissolution et se précipite.

Les expériences de M. Ch. Cloëz, publiées en 1903 (v. *Bulletin*, t. 29, p. 68, 167, 169 et 171), sont absolument d'accord avec cette théorie.

A cette même époque, janvier 1903, j'avais tenté de reprendre et de compléter les mesures de M. Thomsen sur la chaleur de dissolution du gypse et de ses dérivés.

La publication faite par M. Cloëz m'avait déterminé à ajourner celle de mes expériences. Toutefois, ses travaux ne paraissent pas avoir été continués, je crois devoir faire connaître les résultats que j'avais obtenus et les conséquences qui s'en dégagent.

I. — Chaleur de dissolution dans l'eau du gypse, de l'hémihydrate, du sulfate anhydre préparé à basse température et du sulfate anhydre obtenu au rouge.

M. Thomsen a donné la chaleur de dissolution du gypse : -0^{Cal}_{300} , et celle du sulfate anhydre préparé à basse tempéra-

ture : $+4^{\text{Cal}},440$. Je crois que ces nombres ne sont pas tout à fait exacts.

Il est vrai que ces expériences sont très difficiles, à cause de la faible et lente solubilité de ces composés.

Pour le gypse en particulier, comme le fait remarquer M. Thomsen, l'abaissement de température observé en dissolvant 1 à 2 gr. dans 1 litre d'eau est moindre que $-0^{\circ},01$ ($1/5$ seulement pour 1 gr.); les corrections deviennent alors plus considérables que la quantité à mesurer.

Dans plusieurs expériences où j'ai essayé de reprendre cette détermination, en lisant les indications du thermomètre avec grand soin et en réduisant les corrections au minimum, j'ai presque toujours trouvé une absorption de chaleur plus grande. Mais les résultats sont assez variables et je crois prudent de ne pas en déduire dès maintenant un chiffre différent de celui de M. Thomsen. J'adopte donc provisoirement et sous réserve le nombre $-0^{\text{Cal}},300$. On verra d'ailleurs plus loin qu'il est possible de le rectifier d'une manière plus sûre que par l'expérience directe.

Les autres données peuvent être mesurées bien plus exactement, les différences de température atteignant de 4 à 8 centièmes de degré, et la dissolution étant d'ailleurs plus rapide.

L'hémihydrate : $\text{SO}^4\text{Ca} + 0,5 \text{H}^2\text{O}$, a été préparé en chauffant le gypse précipité pur à 110° dans un courant d'air sec pendant 3 ou 4 heures, et jusqu'à poids constant. La composition de l'échantillon était : $\text{SO}^4\text{Ca} + 0,49 \text{H}^2\text{O}$.

Pour la dissolution, j'ai trouvé, dans trois expériences concordantes, vers $+10^{\circ}$: $+3^{\text{Cal}},56$, en calculant pour la formule exacte : $\text{SO}^4\text{Ca} + 0,5 \text{H}^2\text{O}$.

Le sulfate anhydre SO^4Ca , préparé à basse température, était obtenu en chauffant le gypse à 155° pendant 4 heures. Sa composition était : $\text{SO}^4\text{Ca} + 0,06 \text{H}^2\text{O}$. La chaleur de dissolution a été trouvée de $+5^{\text{Cal}},655$ à $+10^{\circ}$, en calculant pour la formule exacte SO^4Ca .

Ce nombre, dont je crois pouvoir répondre à $0^{\text{Cal}},1$ près, est assez différent de celui qu'a publié M. Thomsen : $+4^{\text{Cal}},44$. Peut-être son échantillon retenait-il un peu d'hémihydrate.

Enfin, le produit précédent a été chauffé au rouge pendant un quart d'heure. Il s'est sans doute condensé pendant ce traitement et a fourni un sulfate anhydre plus ou moins analogue à l'anhydrite naturel. Sa dissolution dans l'eau est plus lente; elle donne : $+2^{\text{Cal}},92$, toujours à $+10^{\circ}$.

Ces quatre nombres :

$$-0^{\text{Cal}},300 \quad +3^{\text{Cal}},560 \quad +5^{\text{Cal}},655 \quad \text{et} \quad +2^{\text{Cal}},920.$$

dont le premier seul est incertain, conduisent aux conséquences immédiates qui suivent :

Le passage de

$$\begin{array}{lcl} \text{SO}^4\text{Ca très condensé à SO}^4\text{Ca, peu cond. dég.} & -2,735^{\text{Cal}} & \\ \text{SO}^4\text{Ca peu condensé à SO}^4\text{Ca} + 0,5 \text{ H}_2\text{O dég...} & +2,095 & \\ \text{SO}^4\text{Ca} + 0,5 \text{ H}_2\text{O à SO}^4\text{Ca} + 2 \text{ H}_2\text{O dég.....} & +3,860 & \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \text{total :} \end{array} +5,955$$

II. — Discussion.

1° Il est conforme à tout ce que nous savons, d'admettre que le sulfate obtenu vers 150° se polymérise lorsqu'on le chauffe au rouge : les diverses modifications signalées du sulfate anhydre, du type de l'anhydrite, sont donc des produits de condensation ; la chaleur de polymérisation obtenue serait $+2^{\text{Cal}},735$ pour SO^4Ca : ce nombre est tout à fait conforme aux analogies.

Si donc le sulfate anhydre préparé à 150° a pour formule $(\text{SO}^4\text{Ca})^2$, le sulfate chauffé au rouge sera $(\text{SO}^4\text{Ca})^{2m}$, et ce changement correspond à $2 \times 2,735$ pour $(\text{SO}^4\text{Ca})^2$.

2° Le sulfate anhydre peu condensé se transforme en hémihydrate $\text{SO}^4\text{Ca} + 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ en dégageant $+2^{\text{Cal}},095$ pour $0,5 \text{ H}_2\text{O}$ liq., soit $+4^{\text{Cal}},19$ pour H_2O liq. ou $+2,76$ pour H_2O solide.

Pour rapporter ce nombre à l'eau en vapeur, il faut tenir compte de la petite variation de valeur de la chaleur de volatilisation de l'eau, d'après les formules de Regnault et de Winckelmann. On aurait ainsi :

$$\begin{array}{l} 4,19 + 10,917 = 15,107 \text{ à } 0^\circ \\ 4,19 + 9,666 = 13,856 \text{ à } 100^\circ \\ 4,19 + 8,400 = 12,590 \text{ à } 200^\circ \end{array}$$

En appliquant, pour 100°, ma relation générale :

$$\frac{Q}{T} = 30 \text{ (ou plus exactement } 29,73 \text{ pour l'eau).}$$

on trouve :

$$\frac{13,856}{29,73} = T = 466^\circ \text{ absolu, soit } +193^\circ.$$

pour la température de dissociation (température pour laquelle la tension atteint 760 mm.).

Or, M. Le Chatelier a donné $+193^{\circ}$ pour la température de déshydratation complète de l'hémihydrate à l'air libre.

Pour préciser davantage, il faudrait avoir la courbe des tensions de dissociation de l'hémihydrate. Nous ne la connaissons que très imparfaitement, M. Lescœur n'ayant déterminé qu'approximativement les points suivants :

100°.....	17,5 ^{mm}
114°.....	28
124°.....	44,5
148°.....	167
161°,5.....	300

La formule de Clapeyron, appliquée à ces points, donnerait des résultats assez peu constantes :

De 100° à 114°.....	$Q = 9,682$
De 114° à 124°.....	$Q = 14,230$
De 124° à 148°.....	$Q = 18,387$
De 148° à 161°,5.....	$Q = 15,853$

Moyenne, à $130^{\circ},75$: $Q = 14,563$

et en retranchant la chaleur de volatilisation de l'eau, qui est $-9,281$ à $+130^{\circ},75$, il vient :

$5^{\text{Cal}},282$ pour H_2O liq. ou $2^{\text{Cal}},641$ pour $0,5\text{H}_2\text{O}$ liq.

au lieu du nombre 2,095 que je trouve, ce qui est une concordance satisfaisante, étant donné le peu de certitude des nombres de M. Lescœur.

On peut aussi se proposer, en partant de $Q = 14,563$ ou $Q = 13,471$ (1), de chercher la température de dissociation en partant des nombres de M. Lescœur. On trouve ainsi :

Nombres de M. Lescœur.	En prenant 14,563.	En prenant 13,471.
17 mm.....	462° 2 abs.	471° 3 abs.
28 mm.....	469,2	477,4
44 ^{mm} ,5.....	469,4	476,6
167 mm.....	461,4	464,9
300 mm.....	459,9	462,5
Moyenne.....	464,4	470,5
Soit.....	$+191^{\circ},4$	$+197^{\circ},5$

Moyenne des deux résultats : $+194^{\circ},45$.

On peut donc admettre que la température de dissociation de l'hémihydrate est voisine de 190° centig. et que le nombre que j'ai obtenu concorde avec les données de M. Lescœur et de M. Le Chatelier.

(1) Obtenu en ajoutant à 4,49 la chaleur de vaporisation à $130^{\circ},75$, soit 9,281

La dissociation de ce composé est régulière et n'indique pas de changement de condensation, puisque la chaleur absorbée correspond bien à la température de dissociation expérimentale.

Ce n'est qu'à une température plus élevée que le sulfate anhydre se polymérise. D'ailleurs, M. Lacroix a remarqué que le sulfate anhydre préparé à basse température est triclinique, tandis que l'anhydrite est orthorhombique.

3° Mais les choses sont plus compliquées pour le passage du gypse à l'hémihydrate.

En admettant provisoirement $-0,3$ pour la dissolution du gypse, j'ai trouvé, en effet, $-3^{\text{Cal}},86$ pour une perte de $1,5 \text{ H}_2\text{O}$ liq., soit $-2^{\text{Cal}},574$ pour H_2O liq. et $-1^{\text{Cal}},287$ pour H_2O sol.

Pour H_2O gaz. on aurait :

$$\left. \begin{array}{l} 2,574 + 10,917 = 13,491 \text{ à } 0^\circ \\ 2,574 + 9,666 = 12,240 \text{ à } 100^\circ \end{array} \right\} \text{ moyenne, à } 50^\circ: 12,865$$

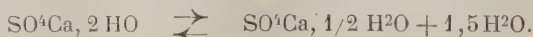
Sans doute, 12,240 est un peu inférieur à 13,850, comme il arrive pour les hydrates successifs d'un même composé, mais

$$\frac{12,240}{29,73} = 411^{\cdot 5} \text{ abs., soit } +138^\circ,7.$$

ce qui est un nombre certainement trop élevé pour la température de dissociation.

Déjà, en 1887, M. Lescœur avait essayé de dissocier le gypse et de mesurer sa tension à 100° ; il avait rencontré des difficultés imprévues, la tension ne se fixant qu'au bout de plusieurs jours; en fait, ses nombres varient de 670 mm. à 716 mm. pour 100° , mais ils indiquent déjà que l'on a affaire à un hydrate dont la température de dissociation est très peu supérieure à 100° .

Les expériences publiées, en 1900 et 1901, par M. Van't Hoff, dans les *Comptes Rendus de l'Académie de Berlin*, sont autrement complètes et précises. Elles nous donnent toute la courbe de dissociation :



de 0° à $+110^\circ$, et M. Van't Hoff a déterminé avec une très grande exactitude la température de dissociation, qui est $+101^\circ,50$.

J'ai appliqué à la courbe qu'il a donnée la formule de Clapeyron, d'abord entre les deux températures extrêmes 0° et $+110^\circ$. On trouve ainsi :

$$Q = 12,941.$$

et, en retranchant la chaleur de vaporisation de l'eau à la tempé-

rature moyenne, soit 10,230, il vient 2,711, nombre déjà bien voisin de celui que j'obtiens : 2,574.

En calculant de 10 en 10 degrés, on aurait :

De 0 à 10°	Q = 13,291	et en retranchant :	10,855.....	2,436
De 10 à 20	Q = 13,333	—	10,730.....	2,603
De 20 à 30	Q = 12,542	—	10,605.....	1,937
De 30 à 40	Q = 13,722	—	10,480.....	3,242
De 40 à 50	Q = 12,907	—	10,355.....	2,552
De 50 à 60	Q = 12,895	—	10,230.....	2,665
De 60 à 70	Q = 12,809	—	10,104.....	2,705
De 70 à 80	Q = 12,703	—	9,979.....	2,724
De 80 à 90	Q = 12,567	—	9,854.....	2,713
De 90 à 100	Q = 12,530	—	9,729.....	2,801
De 100 à 110	Q = 12,481	—	9,604.....	2,877
				Moyenne... 2,659

nombre plus approché encore de mon résultat : 2,574.

Ces derniers calculs montrent déjà que la chaleur dégagée augmente un peu avec la température, tendance qui s'accuse et se précise davantage lorsqu'on calcule de 5 en 5 degrés :

De 0 à 5°	Q = 13,671	en retranch.	10,886	2,785	} Moyennede 0 à 45° 2,538.
De 5 à 10	Q = 12,908	—	10,823	2,085	
De 10 à 15	Q = 13,447	—	10,761	2,686	
De 15 à 20	Q = 13,201	—	10,699	2,502	
De 20 à 25	Q = 13,096	—	10,636	2,460	
De 25 à 30	Q = 11,967	—	10,574	1,393	
De 30 à 35	Q = 14,355	—	10,511	3,844	
De 35 à 40	Q = 13,068	—	10,449	2,619	
De 40 à 45	Q = 12,859	—	10,386	2,473	} Moyennede 45 à 85° 2,689.
De 45 à 50	Q = 12,966	—	10,323	2,643	
De 50 à 55	Q = 12,951	—	10,261	2,690	
De 55 à 60	Q = 12,841	—	10,198	2,643	
De 60 à 65	Q = 12,776	—	10,136	2,640	
De 65 à 70	Q = 12,848	—	10,072	2,776	
De 70 à 75	Q = 12,745	—	10,010	2,735	
De 75 à 80	Q = 12,664	—	9,947	2,717	
De 80 à 85	Q = 12,551	—	9,885	2,666	} Moyennede 85 à 110° 2,833.
De 85 à 90	Q = 12,601	—	9,822	2,779	
De 90 à 95	Q = 12,506	—	9,760	2,746	
De 95 à 100	Q = 12,546	—	9,698	2,848	
De 100 à 105	Q = 12,458	—	9,635	2,823	
De 105 à 110	Q = 12,542	—	9,573	2,969	

Moyenne générale 2,660

La moyenne générale est la même que la précédente et concorde avec mon résultat : 2,574 à 0,086 près, c'est-à-dire à moins de 0^{Cal},1 près. La moyenne à basse température : 2,538 concorde mieux encore avec 2,574. Et comme je ne peux répondre d'une plus grande approximation pour la chaleur de dissolution de l'hémihydrate + 3^{Cal},56, on serait tenté de voir dans cette coïncidence une confirmation du nombre proposé par M. Thomsen, soit — 0^{Cal},30 pour la chaleur de dissolution du gypse.

Cependant, les derniers calculs montrent en outre que, conformément aux observations de M. Van't Hoff, sa courbe se divise en trois portions :

De 0 à 45°	2,538
De 45 à 85°	2,689
De 85 à 100°	2,833

et ce fait donne lieu à deux remarques importantes :

A. — Comme c'est, en réalité, l'hémihydrate préparé à 110° qui m'a donné pour chaleur de dissolution : + 3^{Cal},56 à + 10°, et que d'ailleurs le gypse cristallisé ne paraît pas changer d'état de 0° à 110°, ce n'est pas, en réalité, avec le nombre moyen 2,660, ni avec le nombre correspondant à la première portion de la courbe, 2,538, qu'il faut comparer mon résultat, 2,574, mais bien avec 2,833.

La différence devient sensible ; elle atteint 0^{Cal},260 pour H²O, et par conséquent 0,39 pour SO⁴Ca.

Ce qui signifierait que la chaleur de dissolution du gypse n'est pas — 0,30, mais — 0,30 — 0,39, soit — 0,69.

Cette rectification peut s'accommoder des explications de M. Thomsen qui considère le nombre qu'il donne, — 0,30, comme très incertain ; elle concorde bien avec les expériences que j'ai faites pour vérifier cette chaleur de dissolution, car j'ai toujours trouvé des nombres, variables d'ailleurs, compris entre — 0,3 et — 1,0.

Je considère ce raisonnement comme beaucoup plus certain que les expériences directes, si difficiles dans ce cas particulier, et j'admettrai par suite :

Chaleur de dissolution du gypse à + 10°	— 0,69 ^{Cal}
— de l'hémihydrate à + 10°	+ 3,56

l'hémihydrate étant préparé à + 110°.

De sorte que la différence est 4^{Cal},25 pour 1,5 H²O, soit 2,830 pour H²O.

Si l'hémihydrate était préparé de 0° à 45° ou de 45° à 85°, il correspondrait à une polymérisation plus grande et donnerait seulement + 3,11 et + 3,335, de manière que la différence soit 3,80 ou 4,025 pour 1,5 H²O, soit 2,53 ou 2,68 pour H²O, conformément aux données de Van't Hoff.

B. — Mais c'est surtout la différence entre les nombres obtenus (2,5 à 2,8) et celui qui correspond normalement à un hydrate aussi dissociable que le gypse qui doit attirer l'attention.

J'ai dit qu'en prenant 2,574, la température de dissociation du gypse devrait être + 138°,7 et non pas + 101°,5.

En réalité, ce n'est pas 2,574, mais 2,833 environ qu'il faut prendre vers 100°, d'après le nombre de M. Van't Hoff, ce qui va exagérer encore la différence; on a, en effet :

$$2,833 + 9,647 = 12,480 \text{ à } + 101°,5$$

$$\text{or: } \frac{12,480}{29,73} = 419°,8 \text{ absolus, soit } + 146°,80$$

la différence avec + 101°,5 est de 45°,30.

Ainsi, le gypse *bout* à 45°,30 trop bas.

Cette anomalie ne peut s'expliquer que par une dépolymérisation du gypse lorsqu'il donne l'hémihydrate.

Et comme $45,30 \times 29,73 = 1346,8$, soit 1^{Cal},3468, ce phénomène correspond, vers 101°,5, à 1^{Cal},3468 pour H²O, et, par suite, à $1,3468 \times 3/2$ ou 2^{Cal},020 pour SO⁴Ca.

Ainsi, vers 101°,5, si le phénomène total, qui est mixte (dépolymérisation du gypse et dissociation), correspond à 2^{Cal},833 pour H²O, c'est-à-dire à 4^{Cal},250 pour SO⁴Ca, près de la moitié, soit 2,020, est due à la dépolymérisation du gypse, la dissociation absorbant seulement la différence, soit 2^{Cal},230, ce dernier nombre étant à peine supérieur à la chaleur de solidification de l'eau ($1,43 \times 3/2 = 2,145$ pour 1,5 H²O liq.).

Il serait permis de penser, puisque 2,020 est un nombre inférieur à 2,735 (polymérisation du sulfate anhydre), que la polymérisation du gypse est d'un degré inférieur. Dans tous les cas, il est légitime de croire que le gypse est plus polymérisé que l'hémihydrate à basse température, car le nombre obtenu est quatre fois plus grand (2,020 au lieu de 0,450).

$$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2 \text{H}^2\text{O(A)} = \text{SO}^4\text{Ca (non condensé)} + 0,5 \text{H}^2\text{O liq.} - 2,445$$

$$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2 \text{H}^2\text{O(B)} = \text{SO}^4\text{Ca} \quad - \quad + 0,5 \text{H}^2\text{O liq.} - 2,32$$

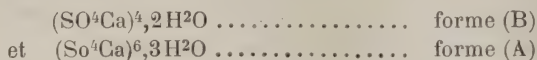
$$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2 \text{H}^2\text{O(C)} = \text{SO}^4\text{Ca} \quad - \quad + 0,5 \text{H}^2\text{O liq.} - 2,095$$

$$\text{SO}^4\text{Ca(noncond.)} = \text{SO}^4\text{Ca (anhydrite)} \quad + 2,735$$

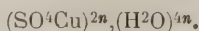
Et, s'il est vrai que la formule la plus simple que l'on puisse attribuer à l'hémihydrate est :



les deux autres modifications seront, par exemple :

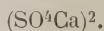


tandis que le gypse deviendra :

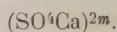


n'étant supérieur à 3.

Enfin, le sulfate anhydre non condensé sera :



et le sulfate chauffé au rouge, analogue à l'anhydrite :



m étant probablement supérieur à *n*.

Tous ces faits sont bien d'accord avec les théories et les données acquises. Ils contribuent à mieux faire comprendre certains détails, notamment ceux-ci :

Le fait que l'hémihydrate, quelle que soit sa forme (A, B ou C), est moins polymérisé que le gypse explique sa plus grande solubilité, différence qui permet de faire intervenir la sursaturation dans la théorie de la prise du plâtre de M. Le Chatelier.

Si le sulfate anhydre condensé, analogue à l'anhydrite, ne fait pas prise, c'est qu'il ne peut pas se changer de lui-même en hémihydrate. Sa transformation en hémihydrate (quelle que soit sa *forme*) serait, en effet, accompagnée d'une dépolymérisation.

Au contraire, le sulfate anhydre non condensé fait prise parce qu'il peut se changer de lui-même en hémihydrate, cette transformation ayant lieu toujours avec dégagement de chaleur et sans dépolymérisation.

(Montpellier, Institut chimique de la Faculté des Sciences, juin 1906.)

N° 122. Étude d'un cuprosilicium ; par M. Paul LEBEAU.

Dans le cours de nos recherches sur les siliciures métalliques, nous avons utilisé un siliciure de cuivre industriel à 50 0/0 de si-

licium. L'analyse complète, que nous avons faite de ce produit, nous a conduit à des résultats intéressants, susceptibles de modifier nos connaissances actuelles sur le siliciure de cuivre.

Des cuivres siliciés renfermant des teneurs très variables en silicium, ont été étudiés par un certain nombre de savants au point de vue de leur préparation et de leurs principales propriétés.. C'est seulement M. Vigouroux qui, en 1896, entreprit de déterminer la composition du siliciure défini qui pouvait prendre naissance dans l'action directe du cuivre sur le silicium.

Cet auteur réussit à préparer un composé répondant à la formule SiCu^2 en soumettant dans le four électrique de M. Moissan des mélanges des deux éléments à 10 0/0 de silicium. Le cuivre en excès distillait et le culot refroidi, très lentement, présentait une texture cristalline et possédait une composition permettant de lui assigner la formule SiCu^2 .

Vers la même époque, De Chalmot signalait l'existence d'un siliciure Si^2Cu^2 qu'il préparait en chauffant un mélange de sable et de charbon en présence de cuivre au four électrique. Mais peu après, ce même chimiste montrait que ce siliciure était en réalité un mélange du siliciure SiCu^2 et de silicium libre. Il constatait, en outre, que le siliciure SiCu^2 devait être facilement dissociable, car le silicium libre se rencontrait dans des cuivres siliciés à 13 ou 14 0/0 de silicium total.

M. Vigouroux, en 1901, obtint en faisant passer un courant de vapeurs de chlorure de silicium sur du cuivre chauffé vers 1200° un lingot renfermant moins de 5 0/0 de silicium combiné. En traitant de nouveau ce produit par le silicium, il ne put dépasser la teneur de 10 0/0 en silicium combiné. Ce même auteur émet l'opinion « que peut-être les siliciures de cuivre à teneur plus élevée obtenus au four électrique par différents chimistes ne seraient-ils que le résultat d'équilibres spéciaux, conséquences de très hautes températures comme l'admet De Chalmot ; ces équilibres, instables à des températures plus basses, ne pourraient se maintenir qu'à la faveur de refroidissements très brusques, capables d'empêcher la séparation d'une partie du silicium combiné ».

Le siliciure de cuivre industriel que nous avons étudié présente une surface extérieure d'un gris bleu ardoise. Sa cassure brillante et cristalline possède l'éclat et la couleur du silicium.

Une surface polie permet de distinguer au microscope de grands cristaux de silicium, entre lesquels s'est solidifié le siliciure de

cuivre. Au milieu des plages de siliciure de cuivre existent des cristaux de silicium beaucoup plus petits, mais plus nets de seconde formation.

Ce siliciure renferme donc d'après ce premier examen du silicium et du siliciure de cuivre répartis d'une façon inégale dans la masse, ainsi que le montrent les dosages de silicium total, que nous avons faits en attaquant au creuset d'argent des poids déterminés de substance par la soude pure en fusion.

	1	2	3	4
Silicium total 0/0	56,76	56,33	60,36	56,45

Ce cuprosilicium industriel pulvérisé et traité par une solution de soude à 10 0/0 se dissout partiellement et abandonne un résidu d'éclat métallique de couleur jaune pâle qui renferme tout le siliciure de cuivre, la partie dissoute étant du silicium libre. En soumettant ce résidu à l'action de l'acide azotique, on dissout le siliciure de cuivre et il reste finalement une petite quantité de cristaux brillants dans lesquels l'examen microscopique a révélé un corps d'aspect métallique cristallisé gris d'acier et quelques cristaux très petits de silicium. Les cristaux gris d'acier sont constitués par un siliciure de fer que nous avons identifié par ses caractères et son analyse avec Si^2Fe .

Nous avons déterminé les proportions relatives de ces divers constituants et nous avons obtenu les résultats suivants :

Silicium non combiné.....	51,11 0/0
Siliciure de cuivre.....	43,97
Siliciure de fer.....	3,49
Total	98,57

Nous avons opéré sur un échantillon moyen finement pulvérisé. Il nous restait à rechercher quelle était la composition du siliciure de cuivre isolé. Un poids donné de ce siliciure a été soumis à des traitements alternés à l'acide azotique et à la lessive de soude à 10 0/0, jusqu'à cessation de toute attaque du résidu. Les liquides acides et alcalins étant réunis, nous avons procédé au dosage du cuivre et du silicium. Le siliciure de fer a été pesé et son poids déduit de celui de la prise d'échantillon :

			Théorie pour SiCu
Cuivre 0/0	88,23	88,92	89,96
Silicium	10,88	10,36	10,04

Il résulte donc de ces dosages que, contrairement à ce qui est généralement admis, la limite de combinaison du cuivre et du silicium n'atteint pas SiCu^2 , mais serait voisine de SiCu^4 et correspondrait à environ 10 0/0 de silicium combiné. Il devenait intéressant d'étudier comment variait cette siliciuration du cuivre, en se plaçant dans diverses conditions expérimentales. Les résultats des recherches poursuivies dans ce but sont exposés dans la note suivante.

N° 123. — Sur le siliciure de cuivre et sur un nouveau mode de formation du silicium soluble dans l'acide fluorhydrique de MM. Moissan et Siemens; par M. Paul LEBEAU.

Dans la précédente communication, nous avons reconnu que la limite de combinaison du cuivre et du silicium dans un cuprosilicium industriel renfermant de 50 à 60 0/0 de silicium total ne dépassait pas 10 0/0 et semblait correspondre à la production d'un composé défini ayant pour formule SiCu^4 . Nous avons recherché quelle influence pouvaient avoir la vitesse de refroidissement d'un mélange fondu de cuivre et de silicium et aussi la teneur en silicium total sur cette limite de siliciuration.

Influence de la vitesse de refroidissement. — Un mélange formé de parties égales de silicium cristallisé très fin et de cuivre réduit pur est fondu au four électrique dans un creuset de charbon. Dans une première expérience, on solidifie brusquement le produit fondu en le plongeant dans l'eau froide, et dans une deuxième, on laisse le culot revenir lentement à la température ordinaire dans l'intérieur du four.

Le culot refroidi dans l'eau possède une surface irrégulière et une cassure qui laisse voir des géodes tapissées de silicium. Le produit refroidi lentement est plus compact et sa surface supérieure est unie. Dans les deux cas, la matière n'est pas homogène; on y observe la présence de parties plus métalliques se différenciant nettement sur une surface polie. L'analyse faite sur des échantillons moyens a donné pour le premier culot 43,5 0/0 de silicium total et 41,9 0/0 pour le second. Une certaine quantité de silicium a été volatilisée. Le silicium libre a été éliminé par l'action prolongée de la lessive de soude à 10 0/0, et les résidus obtenus ont été analysés. L'acide azotique les attaque facilement, et on peut, après évaporation et insolubilisation, séparer et peser la

silice. Après calcination, cette silice était toujours grisâtre et abandonnait après traitement à l'acide fluorhydrique une petite quantité de silicium. Ce résidu de silicium était pesé et son poids retranché de celui de la silice. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Silicium combiné 0/0.	
Silicium du produit refroidi brusquement....	12,89	12,93
— lentement.....	11,31	11,36

On est ainsi conduit à conclure qu'un mélange de cuivre et de silicium fondu, puis refroidi brusquement, renferme une quantité de silicium combiné supérieure à celle que contiendrait un produit de composition à peu près identique refroidi lentement.

Influence de la teneur en silicium total. — Si nous rapprochons ces résultats des analyses antérieures concernant le siliciure de cuivre industriel à 50 0/0 de silicium total, nous sommes déjà tenté d'admettre que l'abaissement de la teneur en silicium total entraîne une limite de combinaison plus élevée du silicium. D'autre part, si l'on soumet à l'analyse, en suivant la même méthode, des cuivres siliciés plus pauvres, cette interprétation semble se confirmer à première vue :

Teneur en Si total des lingots analysés.	Si combiné.	Si libre.
14,65	12,05	2,40
15,27	12,88	2,39
12,55	11,217	1,36
14,24	11,01	3,23
13,12	11,35	1,77

L'examen de ces nombres ne permet de formuler aucune loi. En outre, lorsque nous avons dosé le silicium et le cuivre sur un même échantillon, l'analyse n'a jamais été satisfaisante, il manquait 1,5 à 2 0/0 alors que l'analyse qualitative ne décelait pas d'impuretés en quantités appréciables. Ces anomalies s'expliquent si l'on se trouve en présence de la variété de silicium soluble dans l'acide fluorhydrique découverte par MM. Moissan et Siemens (1). On peut reconnaître ici qualitativement ce silicium en reprenant le mélange de silice et de silicium par l'acide fluorhydrique dilué; la silice se dissout rapidement, et il

(1) MOISSAN et SIEMENS, *Comptes rendus*, t. 138, p. 657 et 1299.

reste un mélange de cristaux dont une partie se maintient en suspension et disparaît ensuite par l'addition d'acide fluorhydrique concentré. Le procédé analytique que nous avons suivi jusqu'ici comportait donc une cause d'erreur, le résidu après l'action de l'acide fluorhydrique ne nous fournissant qu'une partie du silicium libre, le silicium soluble étant compté comme silice.

Pour évaluer le silicium libre total, nous avons converti le mélange pesé de silice et de silicium provenant de l'attaque par l'acide azotique, en silicate de potassium dans lequel nous avons dosé la silice. L'augmentation de poids était due à l'oxygène fixé sur le silicium libre, ce qui nous permettait de calculer le poids de ce dernier. En opérant ainsi, nous avons pu constater que le rapport du cuivre au silicium combiné était toujours voisin de SiCu^4 .

L'examen métallographique des surfaces polies de cuivres siliciés renfermant de 1 à 20 0/0 de silicium nous a permis de reconnaître la présence du silicium libre à partir de 10 0/0 de silicium total. Dans une photographie de la surface polie d'un lingot à 14,40/0 de silicium total, après attaque à la potasse, le silicium apparaît en noir, on voit aussi très nettement l'eutectique silicium et siliciure de cuivre. La métallographie nous a été également d'un grand secours pour mettre en évidence *in situ* la présence du silicium libre soluble dans l'acide fluorhydrique. L'acide fluorhydrique est presque sans action sur le siliciure de cuivre. Une surface polie d'un lingot à 14 0/0 de silicium maintenue en présence de cet acide concentré et bouillant ne change pas d'aspect; on reconnaît seulement que des cristaux de silicium ont été détruits ou corrodés superficiellement. Ces cristaux de silicium soluble entourent et pénètrent les cristaux de silicium ordinaire qui restent inaltérés et conservent tout leur brillant.

La limite de siliciuration correspond bien à SiCu^4 , mais elle ne peut être établie qu'en tenant compte de l'existence de la variété de silicium soluble de MM. Moissan et Siemens. Le siliciure de cuivre ne peut être préparé pur que par union directe du cuivre et du silicium, en proportions correspondant à la formule. Afin d'être certain de la composition du produit, il est préférable d'ajouter du cuivre à un cuivre plus riche rigoureusement analysé. Ce siliciure fond vers 850° et se solidifie par refroidissement lent en une masse à cassure conchoïdale, très fragile, dont l'examen d'une surface polie révèle l'homogénéité. Nous ajouterons que la courbe de fusibilité que nous avons établie pour les cuivres siliciés à 50 0/0 de silicium vient encore à l'appui de l'existence de ce composé. Nous

exposerons d'une façon plus détaillée l'ensemble de nos recherches dans un mémoire qui paraîtra dans les *Annales de physique et de chimie*.

N° 124. — Sels complexes. — I. Action de l'acide sulfurique à chaud sur les sels de platine et d'iridium en présence du sulfate d'ammonium ; par M. Marcel DELÉPINE.

En poursuivant mes recherches relatives à la dissolution du platine par l'acide sulfurique bouillant (1) et les étendant à la dissolution du platine iridié à 10 0/0, j'ai fait de nouvelles constatations importantes, moins à proprement parler sur l'attaque de ces métaux que sur la nature des dissolutions obtenues, principalement en ce qui concerne l'iridium. Elles m'ont conduit à examiner l'action de l'acide sulfurique sur les chloroiridates ou les chloroiridites et à découvrir de ces combinaisons encore rares en chimie, des sulfates complexes très stables.

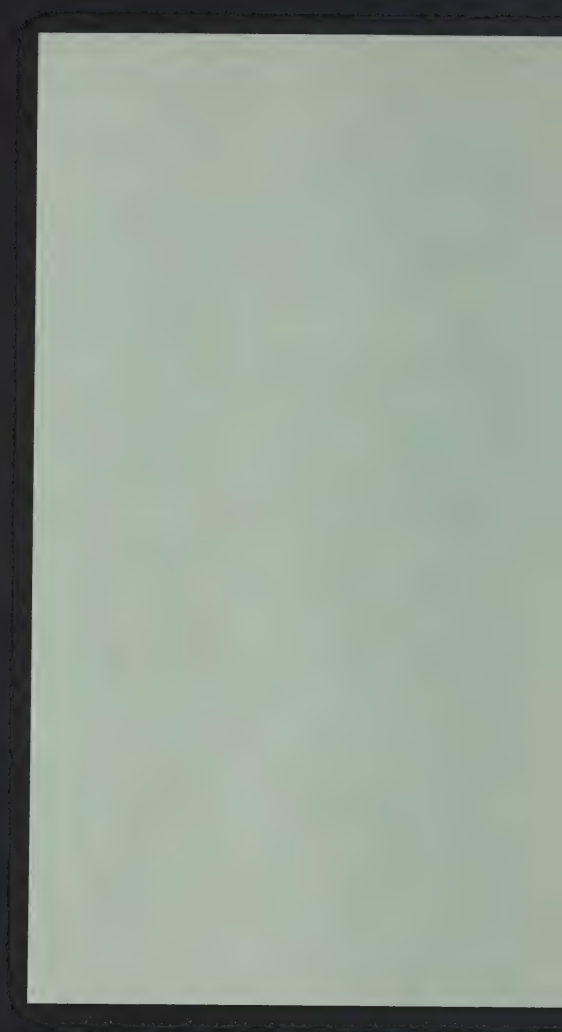
I. — Si l'on poursuit la dissolution du platine pendant très longtemps, 40 à 50 heures, on obtient des solutions sulfuriques extrêmement foncées, rouge brun à froid, presque noires à chaud ; on peut dissoudre ainsi *deux grammes* de métal dans 100cc. d'acide. A son point d'ébullition, l'acide sulfurique concentré possède donc un pouvoir dissolvant bien autrement grand que lorsqu'il est à 95 0/0 et porté à 250° seulement ; suivant M. Conroy, on ne dissout alors, après 28 heures que 0^{sr},04 de métal et cette quantité semble la limite d'une attaque toujours décroissante (2).

Les solutions concentrées de platine dans l'acide sulfurique, longtemps bouillies avec du sulfate d'ammonium, se réduisent incomplètement ; il est très vraisemblable que ce métal s'y trouve sous forme d'un acide platosulfurique moins réductible qu'un sel normal ; il suffit d'ailleurs d'ajouter du chlorure d'ammonium qui décompose les solutions précédentes pour les voir se décolorer complètement par ébullition ; il reste environ en solution pour 100 cc. d'acide 0^{sr},04 de métal précipitable par l'hydrogène sulfuré après dilution. Le sel complexe platosulfurique est sans doute de l'ordre de celui de M. Blondel (3), c'est-à-dire un dérivé du platine trivalent ;

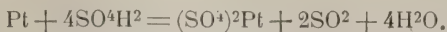
(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.* [3], 1906, t. 35, p. 10 et p. 8.

(2) J. T. CONROY *Journ. Soc. Chim. Ind.*, 1903, t. 22, p. 465.

(3) M. BLONDEL, *Ann. Chim. et Phys.* [8], 1905, t. 6, p. 127.



ainsi s'explique l'excès de platine dissous que j'ai constaté même pour de courtes attaques, par rapport à l'équation :



Étendues d'eau (un quart), puis chauffées, ces solutions se troublent tout d'un coup vers 280-290° et laissent déposer du métal si l'on continue à chauffer. Évaporées directement, elles se réduisent également. Ce sont là des caractères profondément différents de ceux que présentent les solutions iridiques et qui constituent un obstacle momentané à l'extraction directe de la combinaison platinique. J'espère pourtant y arriver.

J'ai constaté, en effet, que les solutions concentrées, laissent au bout d'un mois déposer des aiguilles déliées rouge orangé, réunies autour d'un point central; abandonnées à l'air, elles donnent, après une dizaine d'heures un dépôt de cristaux lamellaires, parallélogrammiques, rouge orangé qui sont un hydrate des aiguilles, car celles-ci se transforment en ceux-là à l'air. Le dépôt augmente avec le temps; depuis 6 mois, il s'est accru de telle sorte que l'extraction directe sera possible en opérant sur de grandes quantités. J'ajourne ce travail après mes recherches sur les sels sulfoiridiques.

II. L'attaque du platine iridié à 10 0/0 est un peu moins rapide que celle du platine non iridié, tout au moins pendant les 8 ou 10 premières heures, mais ensuite la différence s'atténue. J'ai opéré sur des lames de 10 μ d'épaisseur préparées par une de nos maisons de Paris; il n'avait pas été fait de recommandations spéciales sur la pureté des métaux, de sorte que les produits sont ceux qu'en moyenne l'industrie fournit.

L'iridium est dissous avec le platine comme dans l'attaque par l'eau régale. La vitesse de dissolution est plus grande si l'on ajoute du sulfate de potassium; faible d'abord, elle s'accélère quand la lame a servi à plusieurs attaques et peut atteindre 0^{gr}10 par heure et par décimètre carré dans le mélange SO^4H^2 , 50 gr. + SO^4K^2 , 20 gr.

III. Pour rechercher l'iridium dans la solution, je mets précisément à profit la décomposition du sulfate de platine, par chauffage avec l'acide sulfurique concentré additionné de sulfate d'ammonium. Après 4 ou 5 heures d'ébullition, plus, s'il est nécessaire (et addition de chlorure d'ammonium, s'il y a lieu), le platine est précipité sous forme de mousse contenant très peu ou pas d'iridium, tandis que l'acide se colore en un beau vert, fort net avec 0^{gr}0005 d'iridium par centimètre cube; si la coloration est faible ou même apparemment nulle on peut toutefois tenter de manifester la pré-

sence de l'iridium en ajoutant à l'acide refroidi assez d'acide azotique pour qu'après ébullition, il y ait encore des vapeurs nitreuses visibles. La couleur verte fait place à une magnifique teinte violette beaucoup plus intense, surtout après refroidissement. Il est facile de constater ainsi la présence d'iridium dans des chlorures de platine dits purs du commerce, après les avoir fait longtemps bouillir avec de l'acide sulfurique contenant du sulfate d'ammonium; il est alors bon vers la fin de la réaction de transvaser l'acide dans un nouveau ballon pour éviter la redissolution continuelle du platine abondamment précipité.

La couleur violette observée disparaît si l'on ajoute un volume d'eau à l'acide coloré pour reparaitre par addition d'acide sulfurique concentré ou d'un déshydratant comme l'anhydride phosphorique. Elle est donc différente des couleurs violettes d'iridium connues, lesquelles subsistent en présence de l'eau.

Si, au lieu de prendre un chloroplatinate ou une solution platinique peu riche en iridium, on prend un chloroiridate ou un chloroiridite et si on le chauffe avec de l'acide sulfurique en présence de sulfate d'ammonium, on en précipitera tout le platine avec à peine d'iridium et l'on obtiendra une solution d'un vert intense contenant tout l'iridium. On a donc dans ces réactions un moyen de séparer l'iridium et le platine; mais il est préférable d'utiliser d'abord une séparation par transformation en chloroiridite et chloroplatinite basée sur l'action des oxalates et d'utiliser seulement les réactions ci-dessus pour finir l'opération. Je reviendrai sur ce sujet.

IV. J'arrive au point le plus important. Si on étend d'un à deux volumes d'eau la solution sulfurique verte, on observe au bout d'un temps variable avec la richesse en iridium la séparation de petits cristaux vert foncé en même temps que la liqueur surnageante prend une teinte brun olivâtre; de celle-ci on peut, par l'alcool, séparer un précipité floconneux de la même teinte, mais presque noir après dessiccation. Ni l'un ni l'autre de ces deux corps ne précipitent le chlorure de baryum : ce sont des sels d'ammonium d'acides iridosulfuriques complexes. Je ferai remarquer, à ce sujet, que les auteurs qui se sont occupés de l'iridium ont souvent signalé la belle couleur verte des produits d'attaque sulfurique, mais qu'ils l'ont toujours attribuée au sulfate d'iridium. L'an dernier encore, M. F. Korten (1), dans une *Inaugural Dissertation* soutenue à Bonn

(1) F. KORTEN, *Beiträge zur Kenntniss der Iridiumverbindungen*. Inaug. Diss; juin 1905; Bonn; 57 p.

(Juin 1905), a décrit des produits cristallisés formés en ajoutant des sulfates au produit vert de l'attaque des composés iridiques par l'acide sulfurique; il a obtenu les corps suivants pour lesquels je donne sa notation et ses analyses :

$\text{Ir}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot \text{Cs}^2\text{SO}^4$	Trouvé : — Ir : SO^4 : Cs = 0,18 : 0,37 : 0,21
$\text{Ir}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot \text{Rb}^2\text{SO}^4$	Ir : SO^4 = 0,21 : 0,46
$\text{Ir}^2(\text{SO}^4)^3 + \text{Am}^2\text{SO}^4$	Ir : SO^4 = 0,22 : 0,47
$\text{Ir}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 4,7\text{K}^2\text{SO}^4$	Ir : SO^4 : K = 1 : 3,8 : 4,7

Il rapproche à la fois les premiers sels verts et le dernier, attribuant les écarts en métal alcalin à une tendance que ces sels auraient de fixer des sulfates alcalins, et il les considère par conséquent comme étant du type $\text{Ir}^2(\text{SO}^4)_4\text{R}^2$. Pas plus que ses devanciers, il n'a signalé le caractère complexe de ces composés qui a donc échappé jusqu'ici.

L'existence des deux acides iridosulfuriques signalés plus haut m'a engagé à m'assurer que le sulfate vert décrit autrefois par M. Lecoq de Boisbaudran (1) était, d'après mes vues, également un sel d'acide complexe et non un sel double $\text{Ir}^2(\text{SO}^4)_3 \cdot 3\text{K}^2\text{SO}^4$; en effet, ayant préparé ce sulfate par action du bisulfate de potassium sur le chloroiridate d'ammonium, j'ai vu qu'il ne donnait pas de sulfate de baryum avec les sels de baryum. Je me suis donc trouvé tout de suite en possession de trois sortes de sels iridosulfuriques fortement colorés. Je donne ci-dessous leurs grands traits distinctifs :

1° Sels vert-bleu précipitables en *bleu-vert* par les sels de baryum et de strontium, décomposables lentement à froid par l'ammoniaque (et les alcalis) avec coloration violette; c'est le cas du sel de M. Lecoq de Boisbaudran;

2° Sels verts que ne précipite pas le chlorure de baryum neutre, mais qu'il précipite en *brun-verdâtre* en milieu alcalinisé; le précipité se dissout dans les acides en régénérant la couleur verte; ces sels donnent avec l'ammoniaque une solution brun-olivâtre qui se modifie avec le temps en devenant plus verte et *ne précipite plus* par le chlorure de baryum, bien qu'alcaline;

3° Sels brun olivâtre non précipitables par le chlorure de baryum neutre, précipitant en brun en présence d'ammoniaque; la teinte de la solution se fonce un peu par addition d'alcalis.

Tels étaient mes résultats au début de l'année et que j'ai fait connaître dans une communication insérée aux Comptes rendus du

(1) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *C. R.* 1883, t. 96, p. 1406.

12 mars 1906 (t. 142, p. 631) ; je croyais mon exploration finie et j'avais déjà commencé la préparation de sels variés par double décomposition lorsque de nouvelles observations m'ont montré que l'iridium donne naissance à une véritable famille de composés sulfuriques très stables.

4° Le sel de M. Lecoq de Boisbaudran présente le rapport $\text{Ir} : \text{S} = 1 : 3$.

Mais certaines propriétés de ce corps, par exemple, de donner des colorations violettes intenses même *dans le vide*, en présence des alcalis, m'ont fait douter de la formule à base d'Ir trivalent ; en fait, par l'action des réducteurs sur le sulfate à $\text{Ir} : \text{S} = 1 : 3$ on change la belle couleur vert-bleu de ces solutions en une couleur jaune peu intense ; la solution évaporée donne un sel d'un jaune un peu orangé qui précipite en *blanc à peine jaunâtre* par le chlorure de baryum neutre, mais qui ne précipite pas en milieu acide ; cette fois, les alcalis dans le vide ne donnent plus de coloration violette, mais un précipité verdâtre-ocracé. Le rapport $\text{Ir} : \text{S} = 1 : 3$ est conservé dans le sel jaune ;

5° Les solutions de ce sel jaune traitées par les oxydants les plus variés passent au bleu violacé intense. On peut amener à sec les produits bleu-violacé ; ils ne précipitent pas non plus par le chlorure de baryum en milieu acide ; ils donnent un précipité bleu-violet en milieu neutre.

Les résultats réalisés en 4 et 5 nécessitent donc une nouvelle étude des sels de M. Lecoq de Boisbaudran ; j'ai déjà insisté sur ce point dans une note aux *Comptes rendus* (t. 142, p. 1525).

6° Les sels verts présentent le rapport $\text{Ir} : \text{SO}^4 = 1 : 2$. Ils ont vraisemblablement la constitution $\text{M}.\text{SO}^4\text{-Ir} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SO}^4\text{H} \end{smallmatrix}$ d'où résulte la possibilité d'une deuxième série de sels basiques $\text{HIO}.\text{Ir}(\text{SO}^4\text{M})^2$, tels que le précipité provoqué par le chlorure de baryum ammoniacal. L'ammoniaque change sans doute les sels $\text{M}.\text{SO}^4\text{Ir} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SO}^4\text{H} \end{smallmatrix}$ en dérivés aminés $\text{M}.\text{SO}^4\text{Ir} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}^4\text{H} \end{smallmatrix}$ non précipitables par le chlorure de baryum ; l'ammoniaque n'entre que peu à peu dans la molécule d'une façon intime, car si on ajoute successivement et aussitôt l'ammoniaque et le chlorure de baryum, on obtient le même précipité brun-verdâtre qu'en intervertissant l'ordre de ces réactifs, alors qu'avec le temps le chlorure de baryum ne précipite plus. La pyridine substituée à l'ammoniaque donne avec facilité des sels verts bien cristallisés. Ainsi donc, le sel vert fondamental

donne une véritable série de dérivés aminés dont la formule générale est sans doute $M.SO^4Ir < \frac{A^-}{SO^4}$, où A représente une molécule azotée, sauf restriction pouvant intervenir de la découverte de propriétés analogues à celles que présentent les sels bleu-vert, ou bien de la présence d'eau de constitution.

Les sels brun-olivâtre, amorphes, par cela même un peu moins faciles à étudier, présentent un rapport Ir : S, plus élevé encore que les sels verts.

L'étendue même des recherches nouvelles destinées à établir la constitution des 6 ou 7 séries de composés iridosulfuriques signalés ci-dessus m'a obligé à préparer le plus possible des 3 corps fondamentaux. Cette tâche pénible, une fois accomplie me permettra de poursuivre efficacement une étude qui doit élargir nos connaissances sur les sulfates dits complexes.

(Travail fait au laboratoire de M. Berthelot au collège de France.)

N° 125. — Préparation de la méthylamine à partir de l'ammoniaque et du sulfate de méthyle; par M. James BURMANN.

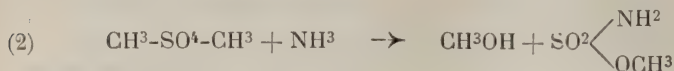
On connaît la difficulté de se procurer à bon compte les amines aliphatiques comme la méthylamine en particulier. Sa préparation à partir de l'acétamide bromé, préconisée par Hofmann, est toujours ennuyeuse à cause de la manipulation désagréable du brôme.

L'action du nitrate de méthyle sur NH^3 indiquée par Juncadella, serait plus avantageuse s'il ne se formait à côté de la méthylamine, une quantité notable de bases supérieures dont l'élimination est longue et délicate.

Dans le but d'obtenir aisément cette base et à bon marché, j'ai tenté divers essais au moyen du sulfate du méthyle qu'on emploie beaucoup depuis quelques années comme alcoylant.

J'ai repris les essais faits par Clesson et Lundwall en faisant agir $SO^4(CH^3)^2$ sur NH^3 dans l'éther absolu (redistillé sur P^2O^5). Le produit qui se sépare n'est pas essentiellement formé de méthylsulfate de méthylammonium comme les auteurs le pensaient; en le distillant sur la potasse il donne beaucoup d' NH^3 et un peu de CH^3NH^2 ; tandis que le méthylsulfate du méthylammonium préparé au moyen du méthylsulfate de baryum et du sulfate de méthylamine ne donne que de la méthylamine. Ce produit est

sans doute formé d'un mélange de méthylsulfate de méthylammonium et de sulfamate de méthyle :



Mon but n'étant pas celui d'étudier ce qu'il se formait, mais de chercher les conditions où l'alcoylation serait avantageuse, j'ai multiplié les essais en changeant les solvants de NH^3 ; (toluène, alcool absolu, etc).

La grande facilité avec laquelle le sulfate de méthyle se saponifie m'avait fait rejeter de prime abord l'idée d'employer NH^3 en solution aqueuse.

J'essayai néanmoins et contrairement à ce qu'on supposerait, les rendements en méthylamine sont sensiblement les mêmes qu'avec NH^3 en solution dans l'alcool ou l'éther absolus.

La distillation du produit sur KOH ne donne que de l'ammoniaque et de la méthylamine, *sans traces de di-et tri-méthylamines*.

En recueillant ces deux gaz dans ClH , évaporant à sec et extrayant par l'alcool absolu, on a le chlorhydrate de méthylamine pur ; je m'en suis assuré par l'analyse du chloroplatinate.

J'indique ci-dessous le moyen d'opérer :

Dans un flacon de Woolf on introduit 2 litres d'une solution aqueuse d' NH^3 10 0/0 ; on le place dans un mélange réfrigérant et quand la température a atteint env. -5° , tout en agitant fortement avec un agitateur à ailettes, on laisse tomber par portions de 10 cc. env. au moyen d'un entonnoir à robinet, 630 g. de $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$ commercial. On règle facilement l'introduction de $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$ suivant la température ; il est prudent de ne pas dépasser 0° .

Quand tout est introduit on laisse marcher encore pendant $1/4$ heure.

Le produit glacé est versé dans un ballon contenant 3 litres d'une sol. froide de soude caustique brute à 30 0/0. On distille au réfrigérant en recueillant les gaz dans ClH à env. 20 0/0 et en excès, et on poursuit tant que le distillat est alcalin.

On évapore la solution jusqu'à commencement de cristallisation ; on laisse refroidir et on filtre à la trompe le ClNH^4 qui s'est séparé. Les eaux-mères sont évaporées à sec et on finit de sécher dans l'étuve à 110° ;

On extrait alors par l'alcool absolu bouillant, filtre le chlorhydrate de méthylamine cristallise en paillettes nacrées; on essore à la trompe et sèche dans le vide sur SO^4H^2 .

On obtient ainsi 115 à 120 grammes de $\text{CH}^3\text{NH}^2\text{ClH}$ pur ce qui donne un rendement d'env. 35 0/0.

Quoique le rendement ne soit pas très élevé, on voit néanmoins que par cette méthode simple, la méthylamine revient à un prix abordable.

N° 126. — De l'influence retardatrice ou paralysante exercée par le chloroforme (et par quelques autres substances) sur les réactions qui donnent naissance aux combinaisons organomagnésiennes; par M. A. REYCHLER.

Au cours d'une étude ayant pour objet les transpositions possibles entre le chloroforme et l'une ou l'autre substance RMgHlg , on est tout naturellement amené à constater que la présence du réactif trichloré peut constituer un très grand obstacle à la formation même des halogénures organomagnésiens. Il suffit en effet d'ajouter une certaine dose de chloroforme à un mélange réagissant de magnésium, d'éther et de bromobenzène pour observer que l'ébullition spontanée faiblit immédiatement et fait bientôt place au calme le plus complet.

Pour aller quelque peu au fond des choses, et entrevoir au moins la raison d'être du phénomène, j'ai varié les conditions des expériences et institué des séries d'essais, dont voici le compte-rendu :

I. — EXPÉRIENCES FAITES A L'AIDE DU CHLOROFORME.

1° *Le chloroforme et l'iodure de méthyle.*

Mode opératoire A. — A $0^{\text{gr}},25$ de magnésium, recouvert de 4 cm.c. d'éther sec, on ajoute *d'abord* une certaine dose de chloroforme et *ensuite* $1^{\text{gr}},4$ (un centième de mol. gr.) d'iodure de méthyle; et, après avoir convenablement mêlé les substances, on note le temps qui s'écoule entre l'introduction de l'iodure et les premiers bouillonnements bien marqués au sein de la limaille métallique. — On trouve ainsi que plus le chloroforme est abondant plus la réaction se trouve mise en retard et que par une dose suffisante du paralysant le retard peut même devenir indéfini.

Exemples :

Chloroforme ...	0 gr.	0,4	0,8	1,2	1,4
Temps	4 à 5 minutes	7 à 8	11	21	30
Chloroforme ...	0 gr.	1,2	1,8	2,4	3,6
Temps	3 minutes	18	33	82	?(1)

Remarque. — Lorsque au lieu de 4 cc. d'éther on en prend 8, la dilution du système a naturellement pour effet un ralentissement des échanges possibles; mais cette nouvelle influence est loin d'égaliser celle que nous venons de reconnaître au chloroforme.

Exemple (0^{gr}25 de magnésium, 8cm.c. d'éther, du chloroforme et 1^{gr}4 d'iodure méthylque) :

Chloroforme	0 gr.	0,6	1,3	1,8
Temps	4 à 5 min.	10 à 14 (2)	20 à 27	?

Mode opératoire B. — A 0^{gr}25 de magnésium, recouvert de 4c.c. d'éther sec, on ajoute *d'abord* une certaine quantité d'iodure de méthyle, et on laisse la réaction s'aviver jusqu'à la franche ébullition du dissolvant. Après ce délai (d'une couple de minutes), on ajoute une solution composée de 4 cc. d'éther et d'une certaine dose de chloroforme.

Pour 2,8 ^{gr} d'iodure méthylque et 4,8 ^{gr} de chloroforme :	l'ébull. continue.
— 2,8	— 7,2 — —
— 0,7	— 7,2 — : l'ébull. cesse (3).
— 0,5	— 5,0 — —

De la comparaison de ces nouveaux chiffres à ceux qui nous ont été fournis par le premier mode opératoire, il résulte nettement que le chloroforme empêche plus facilement une action commençante qu'il n'arrête une action commencée.

2° *Le chloroforme et le bromure d'éthyle.*

Mode opératoire A (par 0^{gr}25 de Mg, 4c.c. d'éther, une dose de chloroforme et 1^{gr}1 de bromure éthylique) :

Chloroforme	0 gr.	2 gouttes	0 ^{gr} 15	0,25	0,50
Temps	14 min.	40	?	?	?

(1) Par le signe ? j'exprime qu'il n'y a pas d'indices de réaction, même en 24 heures. — Au bout de ce temps, l'application d'une température de 35 à 40° ne détermine pas l'attaque du métal (avec ébullition spontanée de l'éther), mais une trace d'iode libre suffit pour déchaîner les affinités latentes.

(2) La réaction met du temps à s'aviver.

(3) Mais reprend après l'addition d'une dose suffisante d'iodure méthylque.

Mode opératoire B (comme plus haut) :

Pour 2,2 ^{gr}	de bromure d'éthyle	et 0,3 ^{gr}	de chloroforme :	l'ébull. continue.
— 2,2	—	1,0	—	l'action se calme, mais reprend (péniblement).
— 1,1	—	1,0	—	l'arrêt est net et définitif (1).

Au point de vue de la réaction qui nous intéresse, le bromure d'éthyle nous apparaît, d'après les résultats expérimentaux, comme un auto-exciteur moins puissant que l'iodure de méthyle et plus sensible à l'influence paralysante du chloroforme.

3° Le chloroforme et l'iodobenzène.

Mode opératoire A (par 0^{gr}25 de Mg, 4c.c. d'éther, du chloroforme et 2 gr. d'iodobenzène) :

Chloroforme.....	0	2 gouttes
Temps.....	9 minutes	?

Le C⁶H⁵I est donc un auto-exciteur très faible. Il suffit d'ailleurs d'exagérer quelque peu la dilution du système, d'employer par exemple une dizaine de cc. d'éther au lieu de quatre, pour qu'une réaction vive ne se produise plus (même en l'absence du chloroforme).

4° Le chloroforme et le bromobenzène.

Le bromobenzène pur n'agit pas spontanément sur le magnésium (2) de sorte que nos procédés A et B deviennent inapplicables. Mais l'attaque du métal commencée par l'iodure de méthyle ou par le bromure d'éthyle peut être poursuivie par le bromobenzène, et l'activité de cette dernière substance peut également être excitée par la présence d'une minime quantité d'iode libre. De là la possibilité d'un procédé nouveau que nous désignerons par une nouvelle lettre.

Mode opératoire C. — 1° Avec l'iodure de méthyle comme exciteur. — Dans une fiole, munie d'un entonnoir à robinet et d'un

(1) Il y a formation d'un assez abondant précipité.

(2) 1 gr. de magnésium, 5 gr. d'éther sec et 2 gr. de bromobenzène n'ont pas manifesté d'action chimique même au bout de trois jours, la température du laboratoire étant (comme pour tous mes essais) de 18 à 20° C.

réfrigérant à reflux, on introduit 2 gr. de magnésium, de l'éther (1) et 0^{gr},71 d'iodure de méthyle (1/200 de mol. gr.); et après la fin de l'ébullition spontanée on attend pendant une dizaine de minutes que la réaction se soit convenablement achevée.

Pour s'assurer ensuite de l'efficacité de l'amorçage, on ajoute une solution éthérée de 0^{gr},78 de bromobenzène (1/200 de mol. gr.), et on donne encore une fois à la réaction, qui se manifeste par l'ébullition du dissolvant, le temps d'arriver à son terme.

Vient ensuite l'introduction de 0^{gr},3 de chloroforme, dissous dans un peu d'éther, une bonne agitation de la masse et une nouvelle pose de quelques minutes; et enfin, l'addition d'une dose quelconque (4 ou 5 grammes par exemple) de bromobenzène.

Or voici le résultat d'une pareille opération : *bien que le chloroforme ait été pris en quantité trop petite pour qu'il ait pu éliminer, avec formation d'hydrocarbures, la totalité des composés organomagnésiens préalablement formés, on observe que le bromobenzène final demeure indéfiniment inactif* (2).

2° Avec le bromure d'éthyle comme excitateur. — On procède absolument comme ci-dessus, en ayant soin de substituer à l'iodure méthylque la quantité correspondante de bromure d'éthyle (0^{gr},55). On aboutit aussi à la même constatation finale.

3° Avec l'iodobenzène comme excitateur. — L'amorçage par 1^{gr},02 d'iodobenzène (1/200 de mol. gr.) ne se fait convenablement que si on évite d'employer pour la première phase de l'opération une trop grande quantité d'éther. Pour la suite on prend, comme ci-dessus, 0^{gr},78 de bromobenzène, 0^{gr},3 ou même seulement 0^{gr},2 de chloroforme et une dose ultime de bromobenzène, tous ces corps étant dissous dans des quantités convenables d'éther sec (1). — Et on trouve que le bromobenzène final reste sans effet.

4° Avec l'iode comme excitateur. — Après avoir laissé réagir un mélange de 2^{gr},7 de magnésium, d'éther, d'une trace d'iode et de 1^{gr},6 de bromobenzène (1/100 de mol. gr.), on y introduit une solu-

(1) Pour couvrir le magnésium, dissoudre l'iodure méthylque et introduire les 0^{gr},78 de bromobenzène (première phase de l'opération), pour dissoudre ensuite le chloroforme (deuxième phase) et introduire la dose finale de bromobenzène (troisième phase), on utilise en tout de 20 à 30 gr. d'éther.

(2) Le chloroforme agit énergiquement sur le bromure de phénylmagnésium, mais je ne lui connais pas la même tendance à l'égard de l'iodure de méthylmagnésium. D'ailleurs les 0^{gr},3 du réactif trichloré représentent une quantité inférieure à 2/600 de molécule-gramme, de sorte qu'il doit certainement rester du CH^3MgI non attaqué.

tion éthérée de 0^{gr}1 à 0^{gr}3 de chloroforme (bien moins que 1/300 de mol. gr.). On agite convenablement la masse et, après quelques minutes d'attente, on ajoute 4 ou 5 gr. de bromobenzène (1).— On observe encore une fois que *la très petite quantité de chloroforme a suffi pour annuler l'amorçage et que le bromobenzène final reste inactif.*

II. — EXPÉRIENCES FAITES A L'AIDE D'AUTRES SUBSTANCES RETARDATRICES.

D'après le mode opératoire A, et par rapport à l'iodure de méthyle, *le tétrachlorure de carbone* agit comme un paralysant très énergique, tandis que *le bromoforme* exerce une influence moins forte (et moins régulière) que son analogue chloré.

Ne voulant pas accumuler trop de détails et de données numériques, je me contente d'avoir fourni ces indications générales et passe directement à l'étude de deux substances très intéressantes, l'acétone et l'acétate d'éthyle.

1^o L'acétone et l'iodure de méthyle (2).

Mode opératoire A. — (0^{gr},2 de Mg, 4 cm.c. d'éther, de l'acétone et 1^{gr},4 d'iodure) :

Acétone.....	0 gr.	0,2	0,5
Temps.....	3 minutes	?	?

L'acétone et le bromure d'éthyle.

Mode opératoire A. — (0^{gr},2 de Mg, 4 cm.c. d'éther, de l'acétone et 1^{gr},1 de bromure) :

Acétone.....	0 gr.	2 gouttes	0 ^{gr} ,2
Temps.....	10 minutes	?	?

L'acétone et le bromobenzène.

Mode opératoire C. — avec l'iode comme excitateur : par 2^{gr},7 de magnésium, de l'éther, 1^{gr},6 de bromobenzène (1/100 de mol. gr.) et une trace d'iode, — une quantité pesée d'acétone, dissoute dans de l'éther, — et une dose finale de 5 gr. de bromobenzène, additionnée d'éther (les traits représentant des temps de pose d'environ

(1) Poids total de l'éther : 20 à 30 gr.

(2) Têtes de distillation d'acétone bouillant à 56-57°, rectifiées à 55 1/2-55 3/4, renfermant probablement des traces d'alcool méthylique.

cinq minutes, et la quantité totale de l'éther employé pouvant varier de 20 à 30 gr.).

Dans ces conditions on a trouvé que 0^{gr},3 et 0^{gr},4 d'acétone (quantités inférieures à 1/100 de mol. gr.), ne supprimaient pas l'amorçage, tandis que 0^{gr},8 (quantité supérieure à 1/100 de mol. gr.) rendait le bromobenzène final absolument inactif.

2° L'éther acétique et l'iodure de méthyle.

Mode opératoire A. — (0^{gr},2 de Mg, 4 cm.c. d'éther, de l'acétate d'éthyle et 1^{gr},4 d'iodure méthylque) :

Acétate.....	0 ^{gr} ,9	2,7
Temps	2 minutes	5 à 6

A petite dose l'éther acétique agit donc plutôt comme un accélérateur (?). A dose plus forte il retarde un peu la réaction, probablement par un simple effet de la dilution du système.

L'éther acétique et le bromure d'éthyle.

Mode opératoire A. — (0^{gr},2 de Mg, 4 cm.c. d'éther, de l'acétate d'éthyle et 1^{gr},1 de bromure d'éthyle) :

Acétate.....	0 ^{gr} ,9	1,8
Temps	?	?

Sur le bromure d'éthyle, auto-excitateur relativement faible, l'action paralysante de l'éther acétique apparaît manifeste.

L'éther acétique et bromobenzène.

Mode opératoire C, avec l'iode comme exciteur : par 2^{gr},7 de magnésium, de l'éther, une trace d'iode et 1^{gr},6 de bromobenzène (1/100 mol. gr.), — une quantité pesée d'éther acétique, additionnée d'éther, — et une dose finale de 5 gr. de bromobenzène et d'éther (en tout environ 25 gr. de ce dissolvant). Les traits, surtout le dernier, représentent des poses de 20 à 25 minutes, pendant lesquelles on remue de temps en temps la masse réagissante (1).

On a trouvé ainsi que l'activité du bromobenzène final dépend de la quantité d'éther acétique employée. Si cette quantité n'est que de 0^{gr},3, l'activité en question se déclare immédiatement. Si la dose est de 0^{gr},4, la réaction finale ne se développe franchement qu'en

(1) L'action (paralysante) de l'éther acétique paraît se développer *moins promptement* que celle du chloroforme.

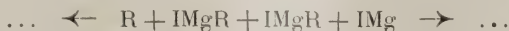
une vingtaine de minutes. Et si le poids de l'acétate atteint 1 gr. ou 1^{gr},2 (une quantité supérieure à 1/100 de mol. gr.), l'apathie réactionnelle du système se maintient pendant plus de 24 heures.

III. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

Les caractères extérieurs des réactions productrices de combinaisons organomagnésiennes, leur début pénible et étroitement localisé, leur extension progressive et leur vivacité finale, m'ont fait penser tout d'abord que les dites réactions pourraient bien nous représenter une sorte de processus fermentatif, partant d'un point d'attaque et se propageant par un enchaînement de permutations successives, dont chacune servirait d'excitatrice à la suivante. L'hypothèse reviendrait à supposer que le système



serait apte à se transformer en



et que l'action, commencée sur un atome de magnésium favorablement situé par rapport à deux molécules RI voisines, s'étendrait dans les deux sens grâce aux affinités libres des fragments moléculaires mis en disponibilité. — Après avoir pris un certain développement les chaînes réactionnelles se refermeraient sur elles-mêmes ou conflueraient entre elles, et le résultat de tout ce remue-ménage serait la formation de combinaisons RMgI, de molécules salines et d'hydrocarbure R₂.

Dans le même ordre d'idées l'intervention de substances excitatrices recevrait une interprétation très commode (1) ; et le rôle de l'éther, dont l'importance a été mise en lumière par Blaise et surtout par Tchelinzeff (2) consisterait à favoriser les échanges en permettant la formation très exothermique de complexes RMgI, 2 (C²H³)²O.

Quant à l'influence retardatrice du chloroforme, elle serait attribuable surtout à deux circonstances : 1° le ralentissement des échanges provoqué par l'augmentation de la dilution du système considéré ; 2° l'interposition de particules étrangères entre les molécules aptes à réagir et la création d'un « empêchement stéri-

(1) Un atome de magnésium, rebelle à l'attaque de deux molécules C⁶H⁵Br, céderait aux sollicitations combinées d'un C⁶H⁵Br et d'un CH³I (ou d'un atome d'iode).

(2) *D. ch. G.*, t. 37, p. 2084 et p. 4534 ; t. 38, p. 3664 ; t. 39, p. 773.

rique » à la réalisation de l'agencement moléculaire favorable à la propagation des transpositions.

Mais il est à remarquer que, dans cette théorie, les chaînes réactionnelles rampent pour ainsi dire à la surface du magnésium, de sorte que l'agent catalyseur d'une action bien développée devrait forcément se trouver localisé au voisinage immédiat du métal. Or cette conclusion ne cadre pas du tout avec le résultat de l'expérience suivante.

Ayant laissés s'épuiser l'action de 8 gr. de bromobenzène sur 2 gr. de magnésium et 15 gr. d'éther (plus une trace d'iode), et préparé d'autre part un mélange de 0^{sr},5 de magnésium, 5 gr. d'éther et 3 gr. de bromobenzène, j'ai pu amorcer rapidement l'activité de ce dernier système en y introduisant du liquide filtré provenant du premier (1).

L'agent catalyseur ne se trouve donc pas uniquement à la surface du métal; et dès lors l'interprétation des faits prend nécessairement une tout autre tournure.

Me basant encore une fois sur l'allure générale des réactions étudiées, je propose d'admettre que la production de combinaisons organomagnésiennes est accompagnée de la formation de substances catalysatrices, capables d'aviver de plus en plus les transpositions auxquelles elles doivent leur naissance, capables aussi de déterminer l'activité de systèmes qui d'eux-mêmes demeureraient indéfiniment inertes. Supposant en outre que les substances en question soient douées d'une grande réactivité, notamment à l'égard du chloroforme, j'en arrive tout naturellement à des conséquences qui sont bien d'accord avec les faits expérimentaux :

1° Pour empêcher ou arrêter la formation d'un composé organomagnésien, le chloroforme doit intervenir à une concentration d'autant plus grande que la dite formation reproduit plus rapidement la substance avivante ou catalysatrice. — Voir les titres I et II de cette étude, modes opératoires A et B.

2° Les substances catalysatrices ne sont que des produits secon-

(1) Pour deux autres essais du même genre j'ai employé :

1° 2 gr. de magnésium, 16 gr. d'éther et 7 gr. d'iodure de méthyle ;

2° 0^{sr},5 de magnésium, 5 gr. d'éther et 3 gr. de bromobenzène ;

3° 0^{sr},5 de magnésium, 3 gr. d'éther et 3 gr. de bromobenzène ;

Après avoir laissé réagir le premier mélange et observé un délai supplémentaire de 2 1/2 heures, de petites quantités du liquide obtenu par la filtration de ce mélange à travers du papier sec m'ont permis d'amorcer rapidement l'action du bromobenzène des deux autres systèmes.

daïres, généralement peu abondants, des réactions étudiées, et ne sont pas à confondre avec les halogénures RMgHlg . — Cette proposition correspond aux remarques déjà présentées à la subdivision 4 du titre I,

Quant à la nature chimique des catalyseurs, elle nous est provisoirement inconnue. — La préparation la plus avantageuse du zinc-éthyle semble pourtant nous dire que la solution du problème pourrait bien nous être indiquée par la formule MgR_2 .

N° 127. — Sur les alcools pinacoliques secondaire et tertiaire et leur séparation ; par M. DELACRE.

L'alcool pinacolique tertiaire $(\text{CH}_3)_2\text{-CHCOH}(\text{CH}_3)_2$ est connu depuis 35 ans. Prianschnikow l'a isolé comme bouillant à $112^\circ\text{--}113^\circ$ et se congelant à 33° ; Kachirsky s'est approché plus de la vérité il donne comme point d'ébullition $118^\circ\text{--}119^\circ$ et comme point de congélation -25° , tandis que Pawlow le décrivait comme bouillant à 117° et se congelant à 14° .

Parmi les faits intéressants de l'histoire de cet alcool, constatons encore que Rizza, appliquant la réaction du zinc-méthyle au chloral avait isolé un alcool qui aurait dû être $(\text{CH}_3)_3\text{C.CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; mais ce chimiste l'identifiait, probablement à tort, avec l'alcool tertiaire.

Je n'ai pas besoin de dire que toutes les méthodes utilisées pour les synthèses que je viens de rappeler étaient très pénibles. On sait, en effet que le zinc méthyle est difficile à obtenir relativement à son homologue éthylique et que les synthèses d'alcools avec les chlorures acides sont des méthodes longues et peu avantageuses.

Aussi les essais exécutés par moi il y a quelques années pour élucider cette question avec les éléments choisis par mes prédécesseurs avaient-ils dû être abandonnés.

Dans ces conditions, la méthode Grignard ne pouvait manquer d'affirmer une fois de plus son utilité. Elle m'a permis d'opérer récemment la synthèse comparative des alcools pinacoliques secondaire et tertiaire ; je me suis réservé de poursuivre l'étude de leur identification directe.

Depuis j'ai reconnu que l'acétate de l'alcool dissymétrique de synthèse $(\text{CH}_3)_3\text{C.CH.OH.CH}_3$, bouillant vers 143° , comme celui décrit par Friedel, régénère l'alcool pinacolique par KOH sec.

Je me suis attaché ensuite à compléter l'étude de la synthèse de l'acool tertiaire, afin de rechercher si l'identité constatée par moi entre les bromures secondaire et tertiaire était due à une isomérisation à partir de deux alcools différents, ou devait être attribuée à l'identité des deux alcools eux-mêmes.

La méthode Grignard appliquée à la synthèse de l'alcool tertiaire à partir du bromure d'isopropyle peut donner des rendements de 38 0/0 environ en produit brut. En mettant à profit les précautions voulues, notamment les lavages soignés au bisulfite fraîchement préparé, et les dessiccations au carbonate de potasse, on arrive à un produit qui bout assez fixe entre $118^{\circ}, 8$ et $119^{\circ}, 6$ (P. 748 mm. the. vérif. corr.). Son odeur est très voisine de celle de l'alcool de la pinacoline. Malgré des fractionnements répétés, il ne se congèle pas à 15° . Son individualité restait donc toujours sujette à caution, la constance dans le point de congélation nous paraissant l'une des meilleures méthodes pour déterminer la pureté des liquides de ce genre en précisant à quel moment les distillations cessent d'améliorer le produit. Ces résultats de mes travaux antérieurs demandaient donc à être complétés.

Une manipulation très simple permet de faire atteindre à cet alcool le degré de pureté désirable. Il suffit, lorsqu'il a été bien purifié et rectifié soigneusement, de l'agiter avec des pastilles de potasse en le laissant au contact pendant un ou plusieurs jours.

Ce réactif, qui paraît sans action profonde sur l'alcool, même à 150° pendant un jour en vase clos, semble éliminer des *traces* d'un composé bouillant vers 60° à 70° . Son point d'ébullition semble baisser d'environ $0^{\circ}, 4$ à $0^{\circ}, 5$; il se congèle aisément vers $10^{\circ}, 5$. Le produit ainsi congelable, séché à nouveau et rectifié, se congèle à la même température. Fait assez remarquable, la distillation de l'alcool séché à la potasse se fait sans résidu.

Le chlorure de cet alcool a donné à la distillation :

112°, 0.....	9 gr.
112°, 0-113°, 4.....	22
	Cong. 7° ; Cl 0/0 28,4, calc. 29,4.
Rés.....	4

Il semble donc bien identique au chlorure de l'acool pinacolique.

L'acétate se prépare aisément par l'action de l'anhydride acétique (4 p.) sur l'alcool (3 p.); on chauffe à reflux pendant quelques

heures, on lave soigneusement à l'eau, et on sèche au chlorure du calcium :

125.....	pas 1 gr.
125-140.....	16 gr. (princ. 127°-130°
Rés.....	2

On voit que cet acétate bout sans fixité. Je m'occuperai ultérieurement de la question de savoir s'il ne donne pas naissance à l'acétate de l'alcool pinacolique. Au lieu de chauffer simplement à reflux si on chauffe en tube scellé à 200° pendant 3 jours (3 p. d'anhidride 2 p. d'alcool), il se forme principalement du tétraméthyl-éthylène.

L'acétate préparé comme il est dit plus haut, soit plus péniblement au moyen de chlorure d'acétylène en présence de sodium, régénère l'alcool lorsqu'on le chauffe à reflux avec 3 p. de KOH en poudre. L'alcool ainsi régénéré se comporte avec l'acide sulfurique à 50/0 (Voir plus loin) principalement comme l'alcool primitif.

Je m'occuperai ultérieurement de l'étude de l'oxydation de cet alcool.

En comparant à cet alcool tertiaire l'alcool de la pinacoline nous voyons que, si nous faisons abstraction de ses constantes d'ébullition et de congélation, il y a identité entre eux pour les propriétés chimiques observées jusqu'aujourd'hui. Tout au plus, constatons-nous une plus grande tendance à se déshydrater d'un côté que de l'autre.

J'ai établi notamment l'identité du chlorure de l'alcool de la pinacoline avec le chlorure de l'alcool tertiaire et les chlorhydrines du pseudobutyléthylène et du tétraméthyléthylène (1).

J'ai établi également que le bromure de l'alcool pinacolique, lorsqu'on le traite par les différents réactifs que j'ai étudiés, ne donne pas la moindre quantité de carbure dissymétrique, mais se transforme complètement en tétraméthyl-éthylène (2). Ce bromure traité par l'acétate d'argent ne donne pas d'acétate, mais uniquement du tétraméthyl-éthylène.

L'alcool de la pinacoline lui-même, traité par l'acide oxalique sec, se transforme complètement en un tétraméthyl-éthylène qui ne

(1) Je m'occupe de compléter cette étude par l'examen de l'action de HI sur l'alcool pinacolique comme je l'ai déjà fait sommairement. (*C. R.*, t. 123, p. 345).

(2) *Recherches sur la notion de l'ind. chim. à propos de la pinacoline*, Bruxelles 1905.

donne pas la réaction Béhal après un traitement convenable par le brome puis KOH.

En un mot il n'a pas été possible, jusqu'aujourd'hui, malgré le soin que nous avons apporté à nos expériences et les quantités considérables de produits mises en œuvre, de retirer à l'alcool pinacolique le carbure dissymétrique (1).

L'alcool tertiaire de synthèse (Eb. 118°,5 cong. — 10°.5) est cependant bien différent de l'alcool de la pinacoline (Eb. 120°.5 cong. + 5°,4). Je ne me base pas pour cela sur la synthèse elle-même car on sait que la pinacoline se prépare aussi bien par des méthodes symétriques que dissymétriques, mais je m'appuie uniquement sur les constantes que je viens de rappeler.

Reste à déterminer la constitution de ces deux alcools ou tout au moins à décider si la synthèse ne nous induit pas en erreur. On voit que, en ce sens, la synthèse *comparative* que j'ai faite était un précieux enseignement.

Or, l'expérience m'a démontré d'une manière inattendue que les deux alcools tout en se déshydratant dans le même sens, le font avec une vitesse si différente qu'il est possible de les distinguer nettement et même de les séparer.

A. — Alcool pinacolique tertiaire.....	15 gr.
Eau.....	500
H ² SO ⁴ conc.	25
Après 1/2 h. au b.-m. on distille à la vapeur.....	9 gr.
dont la rectification donne.....	70-76° 7 gr.
Rés.....	3

B. — On traite exactement de même 15 gr. de l'alcool de la pinacoline.

Comme précédemment le liquide entre *en ébullition au bain-marie*, il n'est cependant pas attaqué: après l'avoir distillé à la vapeur d'eau il se rectifie comme suit:

100°	0
100-118°	2 gr. (aq.)
118-122°	7
Rés.	2 gr.

C. — Un mélange de 20 gr. de chacun de ces alcools traité par

(1) Pour m'exprimer d'une manière plus précise, il m'a été possible de découvrir des *traces* de composé dissymétrique dans certaines réactions de l'alcool, mais le tétraméthyl-éthylène pur donnant lieu au même phénomène, je n'ai pas cru devoir en faire état ici.

un litre d'eau contenant 50 gr. d'acide a donné, après une heure au bain-marie, 27 gr. à la vapeur d'eau (1).

65-100°.....	9 gr.
100-115°.....	qq. gouttes
115-122°.....	16
Rés.....	2

Ces deux alcools, individus chimiques bien définis, sont donc différents au point de vue physique. Si nous considérons ceux de leurs dérivés qui ont été étudiés comparativement, nous voyons que les seuls qui puissent jusqu'aujourd'hui nous donner des renseignements analytiques sont identiques dans l'un et l'autre cas.

La déshydratation par H^2SO^4 à 5 0/0, nous montre que de ces deux alcools l'un est plus rapproché que l'autre de la constitution symétrique. C'est donc une simple raison de classification qui nous permet aujourd'hui de conclure à la constitution de l'alcool pinacolique : si nous attribuons à l'individualité chimique la notion courante et adoptons la classification universellement admise, il n'est pas possible que l'alcool de la pinacoline soit symétrique puisque la place est occupée par un autre (l'alcool tertiaire) qui est dans tous les cas plus symétrique que lui.

Ce fait de l'alcool secondaire agissant comme son isomère tertiaire se trouve concorder remarquablement avec la transformation intégrale de $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{CH}=\text{CH}^2$ en $(\text{CH}^3)^2.\text{C}=\text{C}(\text{CH}^3)^2$ par l'intermédiaire de H Br , fait qui constituait le cas le plus remarquable d'isomérisation inverse, et venait contredire le principe de stabilité admis pour expliquer la formation de la pinacoline.

Si nous envisageons ces faits à un point de vue un peu plus général, nous voyons qu'il y a à côté de propriétés que nous indique d'avance la formule, d'autres faits que celle-ci est incapable de faire prévoir. L'alcool de la pinacoline est assurément l'un des produits les plus curieux à cet égard. Selon toute vraisemblance, il sera possible ultérieurement de mettre en évidence par une réaction analytique son caractère dissymétrique, mais il semble permis de supposer que, à ce point de vue, les dérivés de l'alcool

(1) Je ne prétends pas donner ici cette méthode à l'acide sulfurique comme rigoureuse pour séparer ces deux alcools. Je m'occuperai ultérieurement de cette étude. L'action de l'acide à 5 0/0 pendant huit heures au bain-marie sur 50 gr. d'alcool de la pinacoline a donné environ 1 gr. de produit bouillant vers 70°. Cette fraction traitée convenablement par Br puis KOH n'a pas donné la réaction avec le nitrate d'argent alcoolique.

de la pinacoline symétriques, et cependant anormaux, auront toujours le pas sur les dérivés normaux.

Il semble que la constitution de l'alcool pinacolique $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, établie comme nous venons de le dire, doive confirmer d'une manière définitive la formule cétonique $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ de la pinacoline. Il est certain que si le choix doit être fait entre la formule symétrique et la formule dissymétrique, cette dernière s'impose, car elle représente d'une manière presque complète les deux réactions analytiques les mieux étudiées de la pinacoline.

Cependant le but de mes études a été précisément de rechercher si la pinacoline doit être représentée par une formule simple ou doit l'être par deux.

Cette dernière question ne pourra être résolue avant que soit connue la constitution de la "pinacone de la pinacoline", et s'il est établi que ce produit accessoire de l'hydrogénation de l'alcool est une combinaison entièrement dissymétrique.

J'ai abordé l'étude de cette question difficile de déterminer si le tétraméthyl-éthylène, auquel ce corps donne si aisément naissance, est le fait d'une transposition moléculaire. Dans le cas où ces recherches projetées donneraient raison à la formule de Butlerow, il y aurait encore d'autres difficultés à aplanir pour rendre celle-ci absolument satisfaisante à tous égards ; je me propose d'y revenir plus tard.

(Université de Gand, 1906.)

N° 128. — Sur le mélézitose et le turanose ; par M. Georges TANRET.

Le mélézitose a été découvert en 1858 par M. Berthelot dans une exsudation sucrée du mélèze et rangé par lui dans la classe des saccharoses (1). En 1889, M. Alekhine a vu qu'il répond à la formule $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ et qu'il se dédouble par hydrolyse faible en une molécule de glucose et une molécule d'un sucre nouveau qu'il appela turanose (2). Celui-ci, à son tour, donnerait par hydrolyse complète deux molécules de glucose : le mélézitose serait ainsi formé de trois molécules de glucose.

De nouvelles recherches m'ont amené à reconnaître que l'hydrolyse totale du mélézitose donne naissance non seulement à du glu-

(1) BERTHELOT, *C. R.*, t. 47, p. 224.

(2) ALEKHINE, *Ann. Phys. Chim.* [6], t. 18, p. 532.

cose, mais encore à du lévulose. Ce dernier sucre est contenu dans la molécule du turanose, qui se dédouble par hydrolyse en glucose et lévulose.

Mélézitose

Le mélézitose dont je me suis servi a été préparé en partant de la manne de Taschkent. La manne est mise à macérer à froid, pendant 48 heures, avec trois fois son poids d'alcool à 80°. On sépare l'alcool à la presse: il s'est chargé de saccharose qui a pu ultérieurement être obtenu cristallisé (1), de glucose et de lévulose qu'on a séparés et caractérisés en les faisant passer à l'état d'hydrazones et décomposant celles-ci par l'aldéhyde benzoïque. La manne est alors épuisée à l'eau bouillante. Les liqueurs, concentrées en sirop clair, sont additionnées à chaud de deux fois leur poids d'alcool à 95°, de manière à obtenir de l'alcool à environ 80°. Il se forme presque aussitôt un précipité composé de sels et d'une gomme insoluble: on le sépare par filtration; l'alcool abandonné à lui-même laisse cristalliser le mélézitose. Celui-ci, légèrement coloré, contient encore des sels et une proportion de saccharose, décelable par l'invertine, qui peut aller jusqu'à 2 p. 100. On le redissout à chaud dans une fois et demie son poids d'eau, on décolore au noir, on ajoute six fois son poids d'alcool à 95°, on sépare les sels qui se déposent d'abord, puis on laisse cristalliser; le saccharose reste dans l'eau mère. Une troisième cristallisation donne le mélézitose tout à fait pur. La manne traitée m'a ainsi donné 20 à 25 p. 100 de son poids de mélézitose.

Qu'il ait cristallisé dans l'alcool à 80° ou dans l'eau, le mélézitose est également hydraté. La détermination exacte de son eau de cristallisation n'est pas sans présenter quelques difficultés. M. Villiers (2) l'avait vu perdre à l'étuve 5,3 p. 100. M. Alekhine, en maintenant à 110° du mélézitose cristallisé dans l'eau, avait obtenu des pertes de 5,2 et 5,3 p. 100: il en avait déduit pour le corps hydraté la formule $C^{18}H^{32}O^{16}, 2H^2O$, bien que celle-ci exige en réalité une perte de 6,66 p. 100. Reprenant ces expériences, j'ai exposé à l'air libre, jusqu'à cessation de perte de poids, plusieurs échantillons de mélézitose pulvérisé; puis je les ai maintenus plusieurs heures à 110-120°: les pertes d'eau ont été de 5.05, 5.2, 5.05,

(1) M. Villiers avait isolé du saccharose d'une manne nommée turandjbin, provenant du Lahore. M. Alekhine n'avait pu trouver ce sucre dans une manne de même nom, provenant du Turkestan (*loco citato*. p. 537). Toutes ces mannes ne sont peut-être pas identiques.

(2) VILLIERS, *Ann. Phys. Chim.*, 1877 [5], t. 12, p. 453.

5.3, 5.4 p. 100. Or la formule $C^{18}H^{32}O^{16}, 1,5 H_2O$ exige une perte de 5,08. Mais en élevant la température à $130-135^\circ$, j'ai vu au bout de trois heures le mélézitose fondre sur les bords et commencer à se colorer; il avait alors perdu 6,35 p. 100; après une nouvelle heure, la perte s'était élevée à 6,85 0/0 et le mélézitose, de plus en plus coloré, était presque complètement fondu. S'il y avait encore eu quelque hésitation entre les deux formules $C^{18}H^{32}O^{16}, 1,5 H_2O$ et $C^{18}H^{32}O^{16}, 2H_2O$, l'analyse du produit hydraté devait décider: la première, en effet, exige C, 40.67 et H, 6.59 et la seconde C, 40.00 et H, 6.66. Or M. Villiers, analysant le mélézitose séché à l'air, avait trouvé: C, 39.97 et H, 6.99; de mon côté, j'ai obtenu les mêmes résultats: C, 39.88 et H, 6.95 [matière 0^{gr}, 4530; CO_2 , 0.6625; H_2O , 0,2835]. Le mélézitose hydraté a donc pour formule $C^{18}H^{32}O^{16}, 2H_2O$ et ne perd complètement son eau qu'à $130-135^\circ$.

J'ajouterai que le mélézitose hydraté m'a donné sur SO_4H_2 des pertes de 3.5 et 3.8 p. 100: un nombre analogue (3.85 0/0) a été obtenu par un séjour de trois heures à l'étuve à 60° : il y a eu ainsi départ d'une molécule d'eau (théorie 3.45 p. 100).

Les cristaux de mélézitose sont en général plus ou moins opaques. C'est cette opacité qui a pu faire croire qu'ils s'effleurissent à l'air. Il résulte de mes expériences que cette efflorescence n'est qu'apparente.

Le mélézitose est bien moins soluble dans l'alcool que dans l'eau: alors qu'à la température ordinaire il se dissout dans 2,5 parties d'eau (Alekhine), il exige 16 p. 4 alcool à 60° , 41 p. alcool à 70° ; 144 p. alcool à 80° , 299 p. alcool à 90° .

Je rappellerai que le mélézitose desséché à 110° a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D + 88.6$ et pour point de fusion immédiat au bloc 155° (Maquenne). Pour le corps hydraté en solution à 1/10, j'ai trouvé $\alpha_D = + 83.85$ [$P=2^{gr}$; $V=19^{cc}, 75$; $\alpha = + 17^\circ$; $l=2$], ce qui, théoriquement, correspond pour le corps anhydre (ayant perdu 6.66 0/0 d'eau) à $\alpha_D = + 89.3$ (1).

La saveur du mélézitose est peu sucrée.

Hydrolyse. — Quand on chauffe à 100° le mélézitose avec un acide minéral étendu, son pouvoir rotatoire diminue d'abord jusqu'à devenir à peu près celui du glucose. Comme à partir de

(1) L'échantillon de mélézitose qui à 135° avait perdu 6.85 p. 100, en se colorant et fondant partiellement, possédait, en solution à 1/10, un pouvoir rotatoire de $+ 88.6$. La différence entre la valeur calculée et la valeur trouvée montre que la déshydratation totale du mélézitose s'accompagne d'un début d'hydrolyse ou de décomposition.

ce moment la liqueur commence à jaunir notablement, on en avait conclu que l'hydrolyse était terminée, attribuant la coloration de la liqueur à l'altération du glucose. Mais en continuant à chauffer au BM bouillant, en matras scellé, du mélézitose avec SO^4H^2 étendu, j'ai vu la liqueur se troubler, tenant en suspension des flocons d'acide humique, et son pouvoir rotatoire s'abaisser de plus en plus, alors que dans les mêmes conditions le glucose reste sensiblement inaltéré (1).

		SO^4H^2 à 1 0/0.	SO^4H^2 à 3 0/0.	SO^4H^2 à 5 0/0.
Après 1 heure.....	$\alpha_D = 48^{\circ}5$		$32^{\circ}1$	$26^{\circ}7$
— 2 —		38,9		20
— 3 —		32,4		16,7
— 4 —		27,3		17,3
— 5 —		24,2		

D'autre part, le mélézitose chauffé avec HCl et la résorcine m'a donné de façon intense la réaction de Selivanoff, caractéristique des cétooses. La baisse de pouvoir rotatoire dans les expériences précédentes était donc due vraisemblablement à la mise en liberté d'un sucre cétonique, à pouvoir rotatoire soit plus faible que celui du glucose, soit plutôt lévogyre. On verra plus loin, quand j'exposerai l'hydrolyse du turanose, comment j'ai isolé ce sucre et l'ai caractérisé comme lévulose.

Turanose

On peut effectuer l'hydrolyse faible du mélézitose en le chauffant 10 minutes à 70° avec HCl à 1/10, ou un quart d'heure à 100° avec SO^4H^2 à 3 p. 100, ou en le maintenant quelques heures en contact à froid avec SO^4H^2 à 30 p. 100. Mais on risque ainsi de dépasser le premier stade du dédoublement. Le mieux est de faire l'hydrolyse avec l'acide acétique qui ne touche pas au turanose. On chauffe donc pendant deux heures au BM bouillant le mélézitose avec de l'acide acétique à 20 p. 100. L'acide est ensuite éliminé par épuisement à l'éther. Le pouvoir rotatoire du mélange est alors de $\alpha_D + 65^{\circ},8$; son pouvoir réducteur est de 68.5. Une telle liqueur concentrée en sirop épais s'est prise en masse à la longue : en la délayant avec de l'alcool à 80° , on en a séparé du glucose cristallisé.

(1) Du glucose chauffé avec SO^4H^2 à 3 0/0, à 100° au BM bouillant, avait au bout de 3 heures $\alpha_D = +50^{\circ},6$ (Charles TANRET, *Bull. Soc. Chim.*, 1902, [3] t. 27, p. 951).

L'alcool évaporé contenait du turanose encore souillé de glucose : on a pu en séparer la plus grande partie du glucose en faisant passer ce dernier à l'état d'hydrazone qu'on a décomposée par l'aldéhyde benzoïque. De 48^{gr},8 mélézitose anhydre on a ainsi retiré 9^{gr},02 de glucose par cristallisation et 5^{gr},45 par passage à l'état d'hydrazone ; soit 14^{gr},47. Théorie 17^{gr},4 pour un triose. Le déficit en glucose dans cette expérience provient de ce que les rendements par la phénylhydrazine ne sont pas théoriques, une partie du glucose échappant toujours à la réaction.

Préparation. — Les essais de séparation du glucose et du turanose par les différents solvants ne m'ont pas permis d'obtenir un turanose absolument privé de glucose ; je n'ai pu préparer le turanose à l'état de pureté qu'en éliminant le glucose par fermentation. La liqueur résultant de l'hydrolyse acétique, privée d'acide et de toute trace d'éther, est additionnée de levure ; la fermentation d'abord rapide se ralentit brusquement : on la laisse encore se prolonger quelques jours. Le premier temps de cette fermentation correspond à la destruction du glucose : ultérieurement le turanose est attaqué à son tour. Ayant donc sacrifié une petite partie du turanose pour être sûr de la disparition de tout le glucose, on arrête la fermentation : on passe au noir, concentre en un sirop qu'on épuise d'abord à froid par un mélange d'alcool absolu et d'éther afin d'éliminer la glycérine et les acides gras formés, puis par l'alcool absolu bouillant. L'alcool est concentré graduellement : par refroidissement il laisse déposer le turanose, qu'on dessèche sur SO^4H^2 .

Composition. Propriétés. — Le turanose ainsi déposé de l'alcool absolu se présente au microscope sous l'aspect de grains arrondis, brillants, très durs, mais sans action sur la lumière polarisée. Il est extrêmement hygrométrique. Chauffé en tube fermé, il se ramollit et fond entre 60 et 65°. C'est une combinaison d'alcool et de turanose, un véritable alcoolate. Si en effet on le maintient dans un courant d'air sec, au-dessous de son point de fusion, à 55-58°, jusqu'à cessation de perte de poids (1) et qu'on en fasse alors l'analyse, on trouve que sa composition répond à la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}, 1/2\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$. Trouvé C, 42.53 et H, 7.30 ; calculé C, 42.74 et H, 6.85 [matière 0^{gr},375 ; $\text{CO}^{20\text{gr}}$,585 ; H^2O 0^{gr},247]. Cet alcoolate

(1) Le turanose a été placé dans un tube en U taré, qu'on a plongé dans un bain maintenu à 55-58° : on a fait passer dans le tube un courant d'air desséché sur de la ponce sulfurique.

ne perd son alcool qu'au-dessus de son point de fusion : chauffé à 100° il se boursouffle en perdant 6.57 p. 100 : calculé 6.30. L'analyse du produit ainsi privé d'alcool a montré que le turanose a la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$. Trouvé C, 41.65 et 41.71 ; H, 6.78 et 6.74 ; calculé C, 42.10 et H, 6.43 [matière 0^{gr},3625 et 0.3680 ; CO² 0^{gr},554 et 0.563 ; H²O 0^{gr},222 et 0.223].

La cryoscopie du turanose $C^{12}H^{22}O^{11}$ donne des résultats qui concordent assez bien avec la formule d'un biose (M théorique 342).

P.	a.	$M = \frac{18,5 \times P.}{a}$
8 ^{gr} 775	0°54	301
4,321	0,245	326
2,158	0,12	333

On a fait aussi la cryoscopie de l'alcoolate : elle a fourni des nombres qui se rapprochent sensiblement de ceux que l'on calcule pour un mélange de turanose et d'alcool :

P	a trouvé.	a calculé.
5 ^{gr} 895	0°545	0°475
2,840	0,22	0,191

(On a calculé l'abaissement théorique du point de congélation en prenant pour l'alcool $K = 18,3$ (Raoult) et pour le turanose $K = 19,8$ et 19,05, valeurs déduites de l'expérience précédente).

Dans cette deuxième cryoscopie, si ignorant qu'on a affaire à un alcoolate on cherchait le poids moléculaire du turanose supposé pur, on trouverait $M = 203$ et 208. Or Alekhine avait obtenu pour son turanose $M = 181$, sans pouvoir s'expliquer cette faible valeur. Il est permis de croire qu'il avait pris pour du turanose anhydre l'alcoolate précédent : du reste, ses analyses s'accordent plutôt avec la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, $1/2 C^2H^6O$ qu'avec celle en $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Le turanose est fortement sucré. Il est soluble en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool méthylique. Je n'ai pu l'obtenir cristallisé de ses solutions aqueuses. A la température de 22°, une partie de turanose se dissout dans 30 parties d'alcool à 99°4 et 15°4 alcool à 95°.

Son pouvoir rotatoire, en solution aqueuse de 5 à 10 0/0, a été trouvé égal à $\alpha_D + 71^{\circ},8$ [$P = 0^{\text{gr}},884$; $V = 12$; $\alpha + 10^{\circ}50$; $l = 2$]. Ce nombre est sensiblement égal à celui que l'on calcule ($\alpha_D + 72^{\circ},8$) lorsqu'on cherche quel serait le pouvoir rotatoire de ce sucre

dans un mélange de glucose et de turanose, tel qu'il résulte de l'hydrolyse acétique du mélézitose. Il ne possède pas de birotation.

Pouvoir réducteur. — Le pouvoir réducteur du turanose a été trouvé égal à 60, celui du glucose étant 100.

Hydrolyse. — Il y avait deux points, également importants, à élucider : 1° quels sont les sucres formés pendant l'hydrolyse du turanose; 2° quelle est la proportion de ces sucres dans les produits de dédoublement.

I. Le turanose hydrolysé par les acides minéraux donne un mélange de glucose et de lévulose. Quand on a éliminé l'acide et concentré convenablement la liqueur, le glucose cristallise au bout d'un temps plus ou moins long : on le caractérise facilement.

Il est beaucoup plus difficile d'arriver à isoler le lévulose : en effet, le dédoublement du turanose est lent, et au fur et à mesure que le lévulose est mis en liberté, il tend à être détruit par les acides qui, on le sait, l'altèrent si facilement. Il fallait donc trouver un mode d'hydrolyse qui réduisit cette altération au minimum. Après bien des tâtonnements, j'ai eu recours à l'action des acides assez concentrés, mais agissant à température peu élevée : SO^4H^2 à 30 0/0 et à $T = 58^\circ$; ou mieux HCl à 50 0/0 et $T = 45^\circ$. Dans ces conditions il se forme très peu d'acide humique (0^{gr},09 pour 17 gr. de turanose au bout de 8 heures) : du lévulose chauffé comparativement avec les mêmes acides ne se détruit que lentement.

Solution de Turanose à 1/5. dans SO^4H^2 à 30 0/0.				Solution de Lévulose à 1/10. dans SO^4H^2 à 30 0/0 (1).	
Après	6 heures		$\alpha_D + 28^\circ$	α_D	$- 85^\circ 2$
—	8	—	20,8		83,4
—	14	—	11,5		73,3
—	26	—	4,6		60,9
—	32	—	+ 3,8		- 56,3

De plus, afin de retirer le plus possible de lévulose inaltéré, on a interrompu l'hydrolyse au bout de quelques heures et on a saisi par la phénylhydrazine les monoses tels qu'ils se trouvaient dans la liqueur (2). Quand donc les 3/4 environ de turanose ont été dédoublés — au bout de 8 heures avec SO^4H^2 , 6 heures avec HCl — on a éliminé l'acide (par CO^3Ba dans le premier cas, par CO^3Pb dans le second), on a concentré la liqueur en sirop clair

(1) Une telle solution a primitivement $\alpha_D - 100^\circ$. Une solution de glucose, dans les mêmes conditions, a $\alpha_D + 55^\circ 4$ (rapporté au glucose anhydre) : son pouvoir rotatoire n'avait pas varié au bout de 32 heures.

(2) Charles TANRET, *Bull. Soc. Ch.*, 1902, [3], t. 27, p. 391.

et on l'a chauffée vingt minutes au BM bouillant avec un poids de phénylhydrazine égal au poids des monoses qu'elle contenait : le glucose et lévulose sont ainsi passés à l'état d'hydrazones. Après avoir enlevé l'excès de phénylhydrazine par agitation au benzène, on a séparé, en les fractionnant, les hydrazones par l'éther acétique (celles des monoses, plus solubles que celles des polyoses, sont prises les premières), puis on les a décomposées par l'aldéhyde benzoïque. On a ainsi obtenu pour la première portion des hydrazones un mélange sucré lévogyre ayant $\alpha_D = -10^{\circ}9$; la seconde avait $\alpha_D + 2^{\circ}7$; traitées à la chaux selon la méthode classique, de pareilles liqueurs ont donné du lévulose impur dont α_D allait de $-73^{\circ}2$ à $-83^{\circ}6$; purifié par un second passage à la chaux et repris par l'alcool absolu bouillant, le lévulose a été obtenu cristallisé.

Sans passer par les hydrazones, il nous a encore été possible de séparer le lévulose des produits d'hydrolyse du mélézitose en reprenant, après élimination de l'acide, ces derniers par l'alcool absolu et en précipitant la liqueur par l'éther : par une série de fractionnements on accumule dans l'éther alcoolique un mélange sucré lévogyre qui, traité à la chaux, donne du lévulose.

II. — Le turanose est donc bien formé de glucose et de lévulose. Mais dans quelles proportions ? Le pouvoir rotatoire des sucres retirés par la phénylhydrazine prouve nettement que l'on est en présence d'un mélange de glucose et de lévulose à poids égaux. En effet la première portion des hydrazones décomposée comme il a été dit avait $\alpha_D = -10^{\circ}9$. Or du sucre interverti ($\alpha_D = -19^{\circ}3$) passé à la phénylhydrazine et régénéré de ses hydrazones avait, à cause de la légère altération de ses constituants, un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = 8^{\circ}3$. (Charles Tanret, *loco. citato*. p. 393). La comparaison de ces nombres nous permet de conclure que le turanose donne par hydrolyse un mélange équimoléculaire de glucose et de lévulose.

Ajoutons que les acides peuvent dédoubler à froid le mélézitose et le turanose. Mais cette hydrolyse, très rapide pour le premier sucre, est extrêmement lente pour le second. Ainsi, une solution de 4^{gr},75 mélézitose (anhydre) pour 50 cc. SO^4H^2 à 30 0/0, abandonnée à la température du laboratoire, avait au bout de 12 heures subi son premier dédoublement : son pouvoir rotatoire était devenu $\alpha_D + 63^{\circ}1$. Après un mois et demi on avait $\alpha_D + 56^{\circ}4$; après cinq mois et demi on avait $\alpha_D + 46^{\circ}$; après sept mois et demi, $\alpha_D + 39^{\circ}9$.

J'ai essayé sur le turanose l'action des divers ferments solubles : émulsine, diastase, suc de levûre. Après un séjour de cinq jours à

l'étuve à 40° il n'a été constaté aucun changement dans la rotation initiale. Mais, abandonnées trois mois à la température du laboratoire, les liqueurs, additionnées de toluène, ont montré dans deux cas, un léger début d'hydrolyse : le pouvoir rotatoire avait alors baissé de 1°5 avec le suc de levûre, de 6°6 avec l'émulsine. D'autre part l'action des ferments solubles a été nulle quand on les a fait agir sur le mélézitose : seule la macération d'*aspergillus* a dédoublé ce sucre en glucose et turanose, comme l'avaient déjà vu MM. Bourquelot et Hérissé (1).

Fermentation. — Alekhine avait déjà remarqué que le turanose est attaquant par la levûre de bière. J'ai vu que celle-ci le consomme en nature avec une extrême lenteur : dans une expérience il restait encore au bout de cinq mois 5 à 10 0/0 du turanose mis en œuvre.

Oxydation. Réduction. — Le turanose résiste à l'oxydation par le brome : 1 partie de ce sucre, dissoute dans 5 parties d'eau, a été additionnée de 1/3 de son poids de brome ; au bout de deux mois, après élimination du brome, la liqueur avait encore son pouvoir rotatoire et son pouvoir réducteur primitifs. C'est là une présomption pour qu'il n'y ait pas de fonction aldéhyde libre dans la molécule du turanose, son pouvoir réducteur provenant vraisemblablement de la partie lévulosique libre.

L'hydrogénation par l'amalgame de sodium est lente et incomplète. Elle donne naissance à des produits complexes que, faute de matière suffisante, je n'ai pu encore complètement étudier. Qu'il me suffise de dire que par des fractionnements à la baryte en présence d'alcool on précipite d'abord des substances réductrices : l'eau mère retient plusieurs corps dépourvus de pouvoir réducteur, très difficiles à séparer les uns des autres : l'un lévogyre, à $\alpha_D = -13^\circ 2$, inattaquant par les acides faibles, et qui paraît être une saccharine : un autre, véritable turanite, dextrogyre, qui par hydrolyse donne de la mannite, séparée à l'état cristallisé, et un sucre réducteur, dextrogyre, fermentescible, dont l'osazone, recristallisée, fond instantanément au bloc Maquenne à 232°, vraisemblablement du glucose. Nous reviendrons probablement un jour sur cette question.

Conclusions. — Le turanose $C^{12}H^{22}O^{11}$ n'est pas, comme on le croyait, dédoublable en deux molécules de glucose : son hydrolyse le scinde en 1 molécule de glucose et 1 molécule de lévulose.

(1) BOURQUELOT et HÉRISSEY, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1896. [6], t. 4, p. 385.

Le mélézitose $C^{18}H^{32}O^{16}$ donnant par hydrolyse faible une molécule de glucose et une molécule de turanose, il en résulte qu'il est formé de 2 molécules de glucose et de 1 molécule de lévulose.

Le mélézitose donne ainsi par hydrolyse totale les mêmes produits que le gentianose — tandis que ce dernier se dédouble par hydrolyse faible en 1 molécule de lévulose et 1 molécule de gentiobiose, dérivé lui-même de 2 molécules de glucose. — Quant au turanose, c'est un isomère du sucre de canne, le premier qui soit encore connu.

**N° 129. — Sur quelques dérivés du butylbenzène tertiaire ;
par M. Eyvind BÆDTKER.**

Quand on fait réagir le chlore ou le brome sur les homologues du benzène, on sait combien il est difficile de régler le lieu de substitution de ceux-ci. L'expérience pratique, prescrivant la chaleur et la lumière pour la substitution dans la chaîne latérale, le froid et l'obscurité pour la substitution dans le noyau benzénique, ne s'applique, à la rigueur, qu'au seul cas du toluène, ce que j'ai eu l'occasion de constater lors de mes recherches sur le cumène (1).

Il me paraissait donc intéressant de voir, si la réaction Friedel-Crafts ne pouvait s'appliquer à la préparation des dérivés halogénés des homologues du benzène. Or, on sait que le chlore, fixé dans le noyau benzénique n'est pas éliminé sous l'influence du chlorure d'aluminium.

En ce qui concerne le brome et l'iode, M. Dumreicher (2) a démontré, que le bromobenzène chauffé au-dessus de 400° avec la moitié de son poids de chlorure d'aluminium est décomposé en bibromobenzène et benzène, et que l'iodobenzène dans les mêmes conditions se décompose déjà à 80° en fournissant du bi-iodobenzène et du benzène :



Il fallait donc, pour réussir à préparer des dérivés bromés ou iodés par ladite réaction, opérer avec de petites quantités de chlorure d'aluminium et à basse température.

J'ai choisi comme objet de mes recherches les chlorures de butyle, soit de l'isobutyle $(CH^3)^2CHCH^2Cl$, ou de butyle tertiaire, $(CH^3)^3CCl$, ce qui revient au même, le radical d'isobutyle se trans-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. 25, p. 848.

(2) *D. ch. G.*, t. 15, p. 1867 et 1868.

formant sous l'influence du chlorure d'aluminium en butyle tertiaire, radical éminemment résistant (1) et par conséquent très propre à un premier essai. J'ai fait réagir 1 molécule de chlorure de butyle sur 8 à 10 molécules de benzène halogéné en employant le moins possible du chlorure d'aluminium, soit environ 15 gr. pour 100 gr. chlorure de butyle (Pour la préparation de l'iodure j'ai dû prendre les précautions spéciales qu'on va voir).

La réaction est quelquefois si vive, surtout avec le chlorure tertiaire, qu'il faut refroidir au commencement. Puis on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'on ait recueilli au moins la quantité d'acide chlorhydrique calculée. Puis on verse le tout sans laver dans la lessive de soude et on entraîne par la vapeur d'eau. Enfin on sépare, sèche et fractionne.

Chlorobutylbenzène tertiaire. — En opérant ainsi, on obtient facilement une liqueur distillant à 211° sous 759 mm. (température corrigée).

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 70.79 ; H, 7.97 ; Cl, 21.02 — calculé pour C¹⁰H¹³Cl : C 0/0, 71.22 ; H, 7.72. Cl, 21.06.

Poids moléculaire. — 0^{gr},8470 de substance dissous dans 21^{gr},94 de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de 1°,182 ; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 0,847}{21,94 \cdot 1,172} = 165$$

On calcule pour C¹⁰H¹³Cl : M = 168.5.

Constitution. — 5 gr. de chlorure sont dissous dans l'acide acétique cristallisable et oxydés par 40 gr. d'acide chromique anhydre. On chauffe sur bain-marie jusqu'à ce que la couleur ait parfaitement viré au vert. Alors on verse dans l'eau et épuise par l'éther. L'éther chassé, ce qui reste est agité avec la lessive de soude. La dissolution alcaline est séparée du chlorure inaltéré et sursaturée d'acide chlorhydrique. Il se dépose après quelque temps une faible quantité de petits cristaux qui, recristallisés par l'eau bouillante, fondent à 230° à peu près.

C'est donc l'acide parachlorobenzoïque (point de fusion 236). Par conséquent le chlorure en question est le para (1.4) chlorobutylbenzène tertiaire. C'est une liqueur claire, d'odeur aromatique, densité $d_{4^{\circ}}^{18^{\circ},5} = 1,0075$, indice de réfraction, $n_{(D)}^{20} = 1,51230$.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 966.

Ce chlorure est facilement nitré par l'acide azotique fumant. Il s'y dissout complètement en ne donnant qu'un faible dégagement de vapeurs nitreuses. Après quelques jours, on verse dans l'eau, filtre aussitôt que l'huile précipitée s'est solidifiée, lave avec le carbonate de sodium et reprend par l'alcool bouillant. Des cristaux jaunes se déposent en masses. Cependant il est facile de voir qu'il y en a deux espèces et la détermination du point de fusion indique qu'il s'agit d'un mélange.

La séparation en a été très difficile, vu que la solubilité dans les différents dissolvants était sensiblement égale, de même que la volatilité avec la vapeur d'eau.

Soit en cristallisant un grand nombre de fois par un mélange d'alcool-éther, soit en triant les cristaux de même forme, je suis enfin arrivé à en séparer deux corps, l'un fondant à 94°-95°, l'autre à 116°-117°. Le corps fondant à 94°-95° est une poudre cristalline jaune.

Poids moléculaire. — 0^{gr},3990 de substance dissous dans 21^{gr},94 de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de 0°,365 ; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 0,3990}{21,94 \cdot 0,365} = 250$$

On calcule pour $C^{10}H^{11}Cl(NO^2)^2$: $M = 258,6$.

Dosage de l'azote. — Il est facile de déterminer l'azote d'après la méthode de Kjeldahl, là encore où l'azote se trouve fixé à l'oxygène. Quand on est installé pour faire beaucoup d'analyses d'après Kjeldahl, ce qui est mon cas, cette méthode présente de grands avantages vis-à-vis de la méthode classique de Dumas.

Voici comment je procède pour arriver à des résultats absolument exacts :

Dans un ballon à long col, en forme de poire, en verre d'Iéna, d'une capacité de 200 cc. environ, on introduit 0^{gr},1 à 0^{gr},3 du corps nitré et quelques fragments d'étain granulé. Puis on ajoute quelques grammes d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe sur bain-marie jusqu'à ce que l'étain soit dissous et la liqueur parfaitement claire, à part les quelques traces de charbon provenant du métal. Puis on ajoute 10 cc. d'acide sulfurique pur et on chauffe énergiquement sur toile métallique jusqu'à destruction complète en ajoutant de temps en temps quelques cristaux de permanganate de potassium.

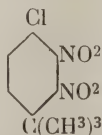
Puis on distille avec la lessive de soude en recueillant l'ammoniac dans l'acide chlorhydrique de $n/10$.

Si le corps à analyser a un point de fusion au-dessus de 100° , la réduction est difficile à achever, vu la petite surface que présente alors le corps à la réduction. En ce cas, on dissout la matière dans $0^{\text{gr}},5$ (ou plus, s'il le faut) de phénol pur et dans ces conditions on vient facilement à bout. Ensuite on prend soin de chasser la plus grande partie du phénol en faisant bouillir la dissolution acide de façon à ne pas trop retarder la destruction par l'acide sulfurique par la présence de tant de matière organique.

Analyse.—Trouvé ; N 0/0, 10.67—calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Cl}(\text{NO}^2)^2$: N 0/0, 10.75.

Constitution.—Ce dinitrochlorobutylbenzène tertiaire chauffé avec la lessive de soude donne naissance à la formation d'acide nitreux, facile à démontrer par l'empois d'amidon et l'iodure de potassium, ce qui prouve que les deux groupes nitro se trouvent dans la position voisine. De plus, si ce corps nitré est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique et l'étain précipité par le zinc, la liqueur filtrée donne avec quelques gouttes de chlorure ferrique une coloration rouge bleuâtre, très intense.

Il y a donc eu formation d'un substitué ortho-binitré et la constitution du corps en question est par conséquent :



(2,3)Dinitro-(1)-chloro(4)butyl-benzène tertiaire.

Le composé nitré fondant à 116° - 117° cristallise sous trois formes : tablettes hexagonales, grandes aiguilles prismatiques et petits grains prismatiques. Ce corps se forme en quantité beaucoup plus petite que celle du corps décrit précédemment et il est moins jaune que celui-là.

Poids moléculaire.— $0^{\text{gr}},4522$ de substance dissous dans $21^{\text{gr}},94$ de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de $0^{\circ},402$; d'où :

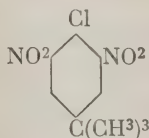
$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 0,4522}{21,94 \cdot 0,402} = 256$$

On calcule pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Cl}(\text{NO}^2)^2$: $M = 258.6$.

Analyse.—Trouvé : N 0/0, 10.76—calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Cl}(\text{NO}^2)^2$: N 0/0, 10.75.

Constitution.—Ce composé est donc un isomère de celui fon-

quantité à 94°-95°. Aussi ne donne-t-il pas les réactions, qui caractérisent celui-là. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique et l'étain précipité par le zinc, la liqueur filtrée et très étendue donne, avec une trace d'acide azoteux, une coloration jaune, sensible même dans les dilutions de plusieurs litres d'eau. Si le corps est traité avec la lessive de soude, il abandonne son chlore à celle-ci. Son produit de réduction attaqué par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique ne donne pas l'odeur caractéristique de quinone. Les deux groupes nitro se trouvent donc dans la position méta-, séparés l'un de l'autre par l'atome de chlore et la constitution de ce composé est par conséquent :



(2.6)Dinitro(1)chloro(4)butyl-benzène tertiaire.

Bromobutylbenzène tertiaire. — En faisant réagir le chlorure d'isobutyle et le bromobenzène comme je l'ai décrit plus haut j'ai observé que, même en opérant à la température ordinaire, du brome était mis en liberté. Cependant je n'ai pas eu de difficulté d'isoler une fraction, distillant à 227° à 766 mm. (température corrigée).

Analyses. — Trouvé : (I) C 0/0, 53.86 ; H, 5.58 ; (II) C 0/0, 54.24 ; H, 5.83 ; (III) C 0/0, 54.16 ; H, 5.93 ; et pour le brome : (I) Br 0/0, 39.91 ; (II) Br 0/0, 39.97. On calcule pour $C^{10}H^{13}Br$: C 0/0, 56.34 ; H, 6.10 ; Br 0/0, 37.56.

Ce n'est donc pas le bromé cherché ! J'ai naturellement d'abord supposé, qu'il s'agissait ici d'un mélange. Il fallait alors, en premier lieu penser au bibromobenzène. Cependant les chiffres trouvés pour le brome permettent de calculer que la teneur en brome du prétendu mélange ne provient pas du bibromobenzène. Et puis par la distillation fractionnée, sous pression réduite la composition de ce mélange devait s'altérer. Or, il n'en est rien : Une fraction d'environ 50 gr. distillant à 225-226°, sous pression ordinaire passe sous la pression de 15 mm. entièrement à 110-111°.

Mais les analyses s'accordent bien avec les chiffres qu'on calcule pour le bromure de propylbenzène, $C^9H^{11}Br$, dont on tire : C 0/0, 54.27 ; H, 5.93 ; Br 0/0, 40.20. Cependant le point d'ébullition des produits en question est de 10° plus élevé de celui du parabromoisopropylbenzène, qui bout à 217°. Afin d'être parfaitement orienté j'ai tout de même préparé le bromoisopropylbenzène en faisant réagir le chlorure de propyle sur le bromobenzène à

l'aide du chlorure d'aluminium. J'ai obtenu le bromure décrit par Jacobsen (1), point d'ébullition 217° . Son poids spécifique était $d_4^{22} = 1.3646$ et son indice de réfraction $n_{(D)}^{23} = 1.55011$, tandis que la densité du prétendu mélange est $d_4^{17} = 1.2867$ et sur indice de réaction $n_{(D)}^{20} = 1.54170$. La différence se manifeste donc un peu partout.

Poids moléculaire. — 1^{er} 3584 du produit (p. d'éb. 227°) dissous dans 21^{er} 94 de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de $1^{\circ}.470$; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 1,3584}{21,94 \cdot 1,470} = 211$$

On calcule pour $C^{10}H^{13}Br$; $M = 213$ et pour $C^9H^{11}Br$: $M = 199$.

Oxydé par l'acide chromique de la même manière que le chlorobutylbenzène ce produit fournit une petite quantité d'un acide fondant à 240° environ. C'est donc l'acide parabromobenzoïque un peu impur.

La moyenne arithmétique des points d'ébullition du parachloro- et du paraiodobutylbenzène tertiaire que je vais décrire plus loin, est de $232^{\circ}.5$, température qui devrait être le point d'ébullition du parabromobutylbenzène tertiaire. J'ai donc recueilli les quelques gouttes distillant entre 232 et 233° et je les ai analysées. Trouvé : C 0/0, 56.56; H, 6.57 — calculé pour $C^{10}H^{13}Br$: C 0/0, 56.34; H, 6.10. C'est donc le vrai parabromobutylbenzène tertiaire. Il doit être identique au bromure décrit par M. Schram (2), dont le point d'ébullition est de $230^{\circ}.5$ à 736 mm.

Je me déclare incapable à présent d'expliquer la nature de cette fraction de 227° . Il faut pourtant bien que ça soit tout de même un mélange, puisqu'elle fournit des dérivés nitrés du bromé cherché. Elle est en effet facilement nitrée, de la même façon que le chloré, comme je l'ai décrit plus haut. On obtient deux corps qu'on sépare mécaniquement, l'un fondant à $92-93^{\circ}$, l'autre à 136° . Le corps fondant à $92-93^{\circ}$ est une poudre jaune, cristalline.

Poids moléculaire. — 0^{er} ,6286 de substance dissous dans 21^{er} ,94 de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de 0^{er} ,485; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 0,6286}{21,94 \cdot 0,485} = 295$$

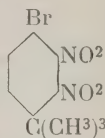
On calcule pour $C^{10}H^{11}Br(NO^2)^2$: $M = 303$.

(1) *D. Ch. G.*, t. 12, p. 430.

(2) *Mon. f. Ch.* t. 9, p. 848.

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 9.36 ; C 0/0, 39.95 ; H, 4.14 — calculé pour $C^{10}H^{11}Br(NO_2)^2$: N 0/0, 9.24 ; C 0/0, 39.60 ; H, 3.63.

Constitution. — Ce corps a les mêmes propriétés et donne exactement les mêmes réactions que le composé chloré fondant à 94-95°. C'est par conséquent :



(2,3)Dinitro(1)bromo(4)butyl-benzène tertiaire.

Le corps nitré fondant à 136°, dont la quantité était assez minime, forme de fines aiguilles, presque incolores.

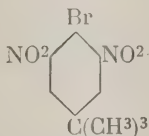
Poids moléculaire. — 0^{gr}1651 de substance dissous dans 21^{gr},83 de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de 0°.130 ; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 0,1651}{0,130 \cdot 21,83} = 291$$

On calcule pour $C^{10}H^{11}Br(NO_2)^2$: $M = 303$.

Analyse. — Trouvé : — N 0/0, 9.20 ; calculé pour $C^{10}H^{11}Br(NO_2)^2$: N 0/0, 9.24.

Constitution. — Cet isomère du corps précédent possède les mêmes propriétés que le composé chloro-nitré fondant à 116-117° et donne exactement les mêmes réactions que celui-ci. C'est par conséquent.



(2-6)Dinitro(1)bromo(4)butylbenzène tertiaire.

Iodobutylbenzène tertiaire. — En faisant réagir le chlorure d'isobutyle sur l'iodobenzène sous l'influence du chlorure d'aluminium, de l'iode était aussitôt mis en liberté. En remplaçant le chlorure d'aluminium par le chlorure ferrique sublimé il n'y avait pas formation d'iode ; seulement le chlorure d'isobutyle ne réagissait que très faiblement. J'ai donc essayé la réaction par 1 gr. de chlorure d'aluminium sur 50 gr. de chlorure d'isobutyle et 500 gr. d'iodobenzène.

J'ai laissé en contact pendant quelques jours à la température

ordinaire en introduisant de temps en temps une petite lame d'aluminium métallique, ce qui chaque fois, le métal se dissolvant, a fait recommencer la réaction. Enfin le tout est versé dans la lessive de soude et distillé par la vapeur d'eau. On sépare, sèche et fractionne. On recueille d'abord une partie distillant entre 240° et 260°. Pendant la distillation un corps solide se dépose dans le réfrigérant. Le même corps se sépare de la liqueur distillée. Comme il est insoluble dans l'alcool on le précipite de la fraction 240-260° par l'alcool absolu en excès. Recristallisé par le benzène il fond à 129°.5.

Poids moléculaire. — 0^{gr},9549, de substance dissous dans 21^{gr},94 de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de 0°.670; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 0,9549}{21,94 \cdot 0,670} = 325$$

On calcule pour C⁶H⁴I²: M = 330; c'est donc le para-biiodobenzène qui s'est formé selon la réaction de Dumreicher (1). J'avais en effet recueilli une certaine quantité de benzène en distillant le produit brut de la réaction.

Il fallait donc rechercher l'iodobutylbenzène dans le produit liquide, la fraction 240-260°. Après en avoir enlevé le biiodobenzène par précipitation par l'alcool à plusieurs reprises j'ai enfin obtenu un liquide bouillant à 253-254° à 766 mm. (température corrigée). Partant de 100 gr. de chlorure d'isobutyle j'ai recueilli 35 gr. environ de cette fraction.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 46.34; H, 5.22; I, 48.78 — calculé pour C¹⁰H¹³I : C 0/0, 46.15; H, 5.00; I, 48.85.

Poids moléculaire. — 1^{gr},5402 de substance dissous dans 21^{gr}.94 de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de 1°.390; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 1,5402}{21,94 \cdot 1,390} = 252,5$$

On calcule pour C¹⁰H¹³I : M = 260.

Constitution. — L'oxydation par l'acide chromique n'ayant pas abouti, j'ai chauffé 5 gr. d'iodure avec 50 gr. d'acide azotique de densité 1.12 en tube scellé pendant 8 heures à 190°. Puis le contenu du tube est versé dans une dissolution de carbonate de sodium. On filtre et précipite par l'acide chlorhydrique. Recris-

(1) *Loc. Cit.*

tallisé par l'eau bouillante l'acide formé fond à 236° environ. Lavé par l'hyposulfite de sodium, puis sublimé, le point de fusion n'a pas sensiblement monté. L'acide para-iodobenzoïque pur fond à 265°. Cependant M. Glassner (1) indique, qu'une trace d'iode libre peut abaisser le point de fusion de cet acide de plus de 30°. Les deux autres acides iodobenzoïques fondent beaucoup plus bas. L'iodure obtenu est donc le para-(1-4) iodobutylbenzène tertiaire. Sa densité est $d_4^{14} = 1.4392$, son indice de réfraction $n_{(D)}^{20} = 1.57076$. Cet iodure n'est pas beaucoup altéré par la lumière.

Le para-iodoisobutylbenzène préparé par M. Pahl (2), point d'ébullition 255-256°, n'est pas un dérivé d'isobutyle mais bien de butyle tertiaire comme du reste tous les dérivés butyliques mentionnés dans le mémoire de M. Pahl. La preuve en est qu'il a transformé un de ses composés, de la même provenance que son iodure, en acide parabutylbenzoïque tertiaire (3) qu'il considère comme l'acide isobutyl —, erreur relevée par M. Bialobrzevski (4). Les deux iodures préparés par des procédés différents, par M. Pahl et moi, sont donc identiques.

Cet iodure est facilement nitré par l'acide azotique fumant, bien qu'en même temps, de l'iode se sépare. On précipite par l'eau et lave avec le carbonate et l'hyposulfite de sodium, puis on fait cristalliser par l'alcool bouillant.

Le corps nitré se prend en feuilles, jaune citron, très brillants, point de fusion 110°-111°.

Poids moléculaire. 0^{gr},6209 de substance dissous dans 21^{gr},94 de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de 0°,410 ; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 0,6209}{21,94 \cdot 0,410} = 341$$

On calcule pour $C^{10}H^{11}I(NO_2)_2$: $M = 350$.

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 7.98 — calculé pour $C^{10}H^{11}I(NO_2)_2$: N 0/0, 8.00.

Constitution. — Ce composé nitré donne exactement les mêmes réactions que le chlorure (p.d.fs. 94°-95°) et le bromure (p.d.fs. 92°-93°) nitrés.

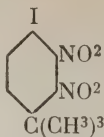
(1) *D. ch. G.*, t. 8, p. 562.

(2) *Ibid.* t. 17 p. 1233.

(3) *D. ch. G.*, t. 17, p. 1237.

(4) *Ibid.*, t. 30, p. 1775.

C'est par conséquent :



(2.3)Dinitro(1)iodo(4)butyl-benzène tertiaire.

L'eau mère de ce corps abandonnait après longtemps quelques cristaux prismatiques, incolores, point de fusion 243° (température corrigée). La quantité en était trop petite pour permettre de le définir complètement.

La teneur d'azote en était 3.05 pour cent. Ça peut donc être un biiodonitrobutylbenzène de $C^6H^2 \begin{matrix} \swarrow I^2 \\ \searrow C^4H^9 \end{matrix} NO^2$ pour lequel on calcule : N 0/0, 3.26, et dont on pouvait bien s'expliquer la formation ; mais je ne saurais insister sur ce point.

Il ne s'était donc pas formé d'iodure nitré, contenant les deux groupes nitro- dans la position méta-.

Comme j'avais remarqué que les quantités de chloro- et de bromo-composé correspondants augmentaient si on laissait la réaction s'accomplir vivement, j'ai versé à la fois 5 gr. d'iode dans un grand excès d'acide azotique fumant. La réaction était extrêmement vive. Le résultat en était, outre de l'iode, un corps blanc, cristallisant par l'alcool bouillant en de fines aiguilles, point de fusion 171° .

Poids moléculaire. — $0^{gr},3020$ de substance dissous dans $21^{gr},83$ de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de $0^{\circ},280$; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 0,3020}{0,280 \cdot 21,83} = 247$$

On calcule pour $C^6H^4INO^2$: $M = 249$.

C'est donc le para-iodonitrobenzène décrit par M. Kékulé. Le groupe $C(CH^3)^3$ - était, cette fois, entièrement brûlé.

Dans un mémoire antérieur (1) j'ai fait remarquer combien le radical $(CH^3)^3C$ - était résistant.

J'ai pu constater son caractère énergique une fois de plus en faisant réagir du chlorure d'isobutyle sur le cumène en présence de très peu de chlorure d'aluminium. J'avais espéré

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 971.

obtenir par ce procédé des benzènes substitués par différents radicaux. En opérant à la température ordinaire il y avait formation de butylbenzène tertiaire, point d'ébullition 165° - 170° , du paradibutylbenzène tertiaire, point de fusion 76° , et, chose étrange, du chlorure de propyle ! La quantité de ce dernier n'équivalait pas aux groupes de butyle entrés dans le noyau benzénique, de sorte que du propyle était certainement contenu dans les parties bouillant à une température élevée, dont il y avait une certaine quantité.

Comme la distillation fractionnée ne donnait pas de résultats, précis, j'ai voulu les dédoubler en des composés à une seule chaîne selon le procédé de M. Radziewanowski (1).

Je les ai donc fait bouillir avec le benzène et un peu de chlorure d'aluminium. Le résultat fut cependant le contraire de ce qu'on croyait atteindre, ce qui m'est déjà arrivé en d'autres occasions. En effet, les hydrocarbures qui bouillaient avant l'opération à 240° environ étaient maintenant transformés en un produit goudronneux, distillant avec décomposition partielle à 300° et au-dessus.

En faisant réagir le chlorure d'isoamyle sur le butylbenzène tertiaire sous l'influence du chlorure d'aluminium à la température ordinaire, j'ai obtenu du paradibutylbenzène tertiaire et du chlorure d'isoamyle inaltéré.

M. Baur (2) a déjà signalé des faits analogues. C'est qu'en faisant réagir le chlorure d'isobutyle sur le toluène ou sur l'éthylbenzène en présence du chlorure d'aluminium il a observé la formation d'une certaine quantité de butylbenzène tertiaire.

En nitrant le para-bibutylbenzène tertiaire M. Verley (3) a obtenu un corps dinitré fondant à 177° . M. Baur (4) en nitrant le même hydrocarbure a obtenu un corps dinitré fondant à 167° - 168° . L'opération était dans les deux cas exécutée par le mélange d'acides azotique et sulfurique.

Comme les auteurs n'ont pas donné de constitution à ces deux produits, j'ai repris l'expérience en dissolvant l'hydrocarbure en question dans l'acide azotique fumant.

J'ai obtenu un corps qui, recristallisé par l'alcool bouillant, fon-

(1) *D. ch. G.*, t. 27, p. 3235.

(2) *D. ch. G.*, t. 27, p. 1606 et 1611.

(3) *Bull. Soc. Chim.* t. 19, p. 72 et 73.

(4) *D. ch. G.*, t. 27, p. 1608.

daît d'abord à 160°-180°, puis à 172°-186° et enfin après la troisième cristallisation à 190°-191° (température corrigée).

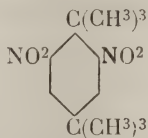
Poids moléculaire, — 0^{gr},2556 de substance dissous dans 21^{gr},80 de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de 0°,220 ; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 0,2556}{21,80 \cdot 0,220} = 267$$

On calcule pour C¹⁴H²⁰(NO²)² : M = 280.

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 10.01 — calculé pour C¹⁴H²⁰(NO²)² ; N 0/0, 10.00.

Constitution. — En réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique, puis l'étain précipité par le zinc, on obtient une dissolution qui est colorée en jaune par une trace d'acide azoteux, coloration sensible encore par grande dilution. La réaction avec le chlorure ferrique ou avec l'acide chromique a donné des résultats négatifs. Les deux groupes nitro- se trouvent donc dans la position méta- et la constitution du corps est par conséquent.



(2,6)Dinitro(1,4)dibutyl-benzène tertiaire.

C'est un corps presque sans odeur, formant de fines aiguilles blanches.

L'eau mère alcoolique de ce composé donne après réduction par l'étain, la réaction d'un corps ortho-binitré. Sa quantité doit-être très petite, puisque je n'ai pas pu l'isoler.

En ce qui concerne les deux dérivés binitrés de MM. Verley et Baur, je suppose que ce ne sont que des corps impurs. Cependant, vu leur points de fusion apparemment constants, il se pourrait qu'il s'agisse ici de mélanges isomorphes.

Ce serait un cas analogue à celui signalé par M. Barner (1) pour les deux para-xylènes ortho- et méta-binitrés.

(Kristiania. Laboratoire de chimie de l'université).

(1) *D. ch. G.*, t. 15, p. 2302.

N° 130. — Sur les chlorothiocarbonates de phényle; par
M. H. RIVIER.

Tandis que les chlorothiocarbonates d'éthyle sont connus depuis longtemps grâce aux travaux de Salomon et de Klason, les dérivés phényliques correspondants n'ont pas encore été décrits. Ils sont cependant facilement accessibles et peuvent rendre des services pour des synthèses dans le groupe des dérivés des acides thiocarboniques et thiocarbamiques. La théorie fait prévoir l'existence de trois chlorothiocarbonates de phényle :

$\text{ClCSOC}^6\text{H}^5$ Chlorothionecarbonate de phényle.

$\text{ClCOSC}^6\text{H}^5$ Chlorothiolcarbonate de phényle.

$\text{ClCSSC}^6\text{H}^5$ Chlorodithiocarbonate de phényle.

I. — *Chlorothionecarbonate de phényle* $\text{ClCSOC}^6\text{H}^5$.

MM. Eckenroth et Kock (1) ont étudié l'action du thiophosgène sur le phénate de sodium et obtenu ainsi le thionecarbonate de phényle $\text{CS}(\text{OC}^6\text{H}^5)_2$. Ils ajoutaient pour cela 1 mol. de thiophosgène à une solution diluée de 2 mol. de phénate de sodium, de sorte que ce dernier était toujours en excès. Il était à prévoir qu'en maintenant, au contraire, le thiophosgène en excès et en n'ajoutant qu'une mol. de phénate de sodium, on obtiendrait le chlorure $\text{ClCSOC}^6\text{H}^5$. C'est par une méthode semblable que MM. Barral et Morel (2) ont préparé, à partir du phosgène, le chlorocarbonate de phényle.

Préparation du chlorothionecarbonate de phényle. — Dans une solution de thiophosgène (1 mol.) dans 4 à 5 fois son volume de chloroforme, on fait tomber goutte à goutte, en agitant continuellement, une solution de phénol (1 mol.) dans la quantité équivalente de soude à 5 0/0 environ. Pendant l'opération on place le ballon dans l'eau froide, pour maintenir la température du mélange dans les environs de 30°. La réaction est très nette, sans être trop énergique. La solution chloroformique est séparée de la solution aqueuse, lavée à l'eau, puis séchée avec Cl^2Ca . Le chloroforme est chassé au bain-marie, et le résidu rectifié sous pression réduite. Une nouvelle distillation dans le vide suffit pour obtenir le chlorothionecarbonate de phényle pur, avec un rendement de

(1) *D. ch. G.*, t. 27, p. 1368.

(2) *Bull. Soc. chim.* t. 21, p. 722.

70 0/0 de la quantité théorique. Il reste dans le ballon à fractionner une petite quantité d'un résidu qui se solidifie par refroidissement et qui, recristallisé dans l'alcool, fournit des paillettes blanches à éclat micacé fusibles à 106°. Ce corps est le thiocarbonate de phényle, décrit par MM. Eckenroth et Kock (*loc. cit.*, p. 1369), et qui résulte de l'action de 1 mol. de CSCl_2 sur 2 mol. de $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$.

Le chlorothionecarbonate de phényle est un liquide jaune clair, d'une odeur piquante, insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans les solvants organiques. Son point d'ébullition est 91° sous une pression de 10 mm., 100° sous 15 mm. Il se prend dans un mélange réfrigérant en cristaux d'un jaune pâle, fusibles à — 0°5. Densité 15°/4° : 1.283 (valeur corrigée).

Analyse. — (I) Subst., 0^{gr},3298 ; obtenu, 0^{gr},2721 de ClAg et 0^{gr},4403 de SO^4Ba . (II) Subst., 0^{gr},2656 ; obtenu, 0^{gr},2212 de ClAg et 0^{gr},3547 de SO^4Ba — calculé pour $\text{C}_7\text{H}_5\text{OSCl}$: Cl 0/0, 20.54 ; S, 18.58. Trouvé : Cl 0/0, 20.40 et 20.59 ; S, 18.33 et 18.34.

Action de l'alcool. — En solution alcoolique, le chlorothionecarbonate de phényle subit une décomposition lente à froid (un jour environ), qui s'effectue en quelques minutes au bain-marie. Elle est accompagnée d'une décoloration et d'une production d'acide chlorhydrique. Après avoir chassé l'excès d'alcool au bain-marie, on lave à l'eau le résidu liquide, qui est purifié par distillation dans le vide. Ce corps est du *thionecarbonate d'éthyle et de phényle*, dont la formation peut être formulée :



C'est un liquide incolore, d'une agréable odeur éthérée, insoluble dans l'eau, bouillant à 124° sous une pression de 12 mm. à 130° sous 17 mm. Il n'est pas distillable sans décomposition sous pression normale. Il ne se solidifie pas à — 17°. Densité 15°/40° : 1,135 (val. corr.)

J'ai aussi préparé ce corps en ajoutant une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu à du chlorothionecarbonate de phényle dissous dans l'éther.

Analyse. — (I) Subst., 0^{gr},2832 ; obtenu, 0^{gr},3631 de SO^4Ba . (II) Subst., 0^{gr},2191 ; obtenu, 0^{gr},2824 de SO^4Ba . — S 0/0 calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2\text{S}$: 17.60. Trouvé 17.60 et 17.70.

Action du phénate de sodium. — En agitant du chlorothionecarbonate de phényle avec une solution de phénol dans NaOH , il

se forme, lentement à froid, plus rapidement au bain-marie, le *thionecarbonate de phényle* décrit plus haut et fusible à 106°.

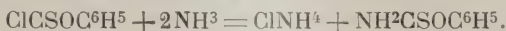
Action du thiophénol et du thiophénate de plomb. — Le chlorothionecarbonate de phényle ne réagit sur le thiophénol qu'à 170° environ, avec dégagement lent d'acide chlorhydrique. La réaction est beaucoup plus nette en remplaçant le thiophénol par son sel de plomb, qu'on chauffe au bain-marie, au réfrigérant ascendant, avec du chlorothionecarbonate de phényle en solution benzénique. Le produit, recristallisé dans l'alcool après filtration et évaporation du benzène, est du ~~thionecarbonate~~ *thiophénate de phényle* $S:C \begin{cases} SC^6H^5 \\ OC^6H^5 \end{cases}$. Beaux prismes d'un jaune d'or, fusibles à 51°, très solubles dans l'alcool chaud, assez peu à froid.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2056. Obtenu 0^{gr},3909 de SO⁴Ba. — S 0/0 calculé pour C¹³H¹⁰OS² : 26.04. Trouvé 26.11.

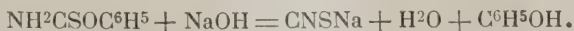
Action sur l'ammoniaque. — L'ammoniaque aqueuse employée en excès décompose le chlorothionecarbonate de phényle comme suit :



Par contre en employant 2 mol. d'ammoniaque on a :



Pour cela, il faut ajouter goutte à goutte, en remuant continuellement et en évitant avec soin un excès d'ammoniaque et une élévation notable de température, la quantité théorique d'ammoniaque alcoolique dans une solution étherée de chlorothionecarbonate de phényle. Après filtration et concentration on obtient le ~~thionecarbonate~~ *thiophénate de phényle* NH²CSOC⁶H⁵. Recristallisé dans l'alcool, il forme de belles aiguilles plates, incolores, ayant l'aspect du salpêtre. Ce corps fond à 132-132°,5, est très soluble dans l'alcool à chaud et peu à froid, un peu soluble dans l'eau bouillante et insoluble dans l'eau froide. Les alcalis et l'ammoniaque en solution aqueuse ou alcoolique le décomposent en phénol et thiocyanate alcalin :



Analyse. — Subst., 0^{gr},2106. Obtenu : 0^{gr},3212 de SO⁴Ba. — S 0/0 calculé pour C⁷H⁷ONS : 20.93. Trouvé : 20.94.

Action de la méthylamine. — En remplaçant dans l'expérience ci-dessus l'ammoniaque par la méthylamine, j'ai obtenu une huile

jaunâtre qui constitue probablement le *méthylthionecarbamate de phényle* $\text{CH}^3\text{NHCSOC}^6\text{H}^5$ à l'état impur. Ce liquide n'ayant pas cristallisé dans un mélange réfrigérant et étant indistillable sans décomposition, même sous pression réduite, je ne l'ai pas eu entre les mains à l'état de pureté. Il est intéressant de noter que sa décomposition par la chaleur fournit des produits à odeur sulfurée, mais non du méthylsénévol, comme on pourrait s'y attendre par analogie avec le dérivé phénylique correspondant (voir plus bas).

Action de l'aniline. — Le chlorothionecarbonate de phényle réagit nettement avec deux molécules d'aniline. La réaction se fait très bien en milieu alcoolique. En versant le liquide dans l'eau il se forme un précipité blanc, qui, recristallisé dans l'alcool, se présente sous la forme de petites aiguilles incolores, facilement solubles dans l'alcool à chaud, peu à froid. Ce corps est du *phénylthionecarbamate de phényle* $\text{C}^6\text{H}^5\text{NHCSOC}^6\text{H}^5$.

Analyse. — (I) Subst. 0^{gr},2574. Obtenu 0^{gr},2645 de SO^4Ba . (II) Subst., 0^{gr},2090. Obtenu 0^{gr},2168 de SO^4Ba ; — S 0/0, calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{11}\text{ONS}$. 13.99 Trouvé 14.11 et 14.25.

Ce corps se décompose avec une grande facilité en phénylsénévol et en phénol soit par l'action des alcalis, soit par la chaleur seule. Cette décomposition produisant un mélange liquide, on ne peut pas déterminer le point de fusion du phénylthionecarbamate de phényle, pour lequel on trouve des valeurs très différentes suivant la rapidité de chauffage du bain. Nulle à la température ordinaire, la fusion accompagnée de décomposition demande pour être complète 7 jours à 50°, 3 jours à 60°, 24 h. à 63°, 1 h. à 85°, 5 min. à 100°, 1 min. à 115°, 10 sec. à 130°. Une ébullition prolongée de sa solution alcoolique conduit naturellement au même résultat.

Le phénylthionecarbamate de phényle est déjà décrit dans la littérature, mais cela à tort, car cette description est due à une méprise, comme il est facile de l'établir.

En 1890 M. Dixon (1) annonça avoir obtenu ce corps, qu'il décrivit comme constitué par des cristaux *jaunes* fusibles à 149-150°, en chauffant en tube scellé à 150° un mélange équimoléculaire de phénol et de phénylsénévol.

M. Snape (2) obtint ensuite le même corps, qu'il décrivit comme *incolore*, en chauffant le même mélange plusieurs jours à 280°.

En chauffant de la thiocarbanilide avec du thionecarbonate de

(1) *Journ. of the Chem. Soc.*, t. 57, p. 268.

(2) *Journal of the chem. Soc.*, t. 69, p. 98-101.

phényle, MM. Eckenroth et Kock (1) ont obtenu un mélange de phénylsénévol et de phénol, qui, au bout de deux mois, laissa déposer des cristaux incolores fusibles à 147°. Une analyse de ces cristaux conduisit les auteurs à les considérer comme du phénylthionecarbonate de phényle, formé par combinaison lente du phénylsénévol avec le phénol à la température ordinaire.

Dans un travail paru en 1899, MM. Orndorff et Richmond (2) ont critiqué les données de M. Dixon et de M. Snape. Ils constatèrent que le phénylsénévol reste sans action sur le phénol à la température ordinaire. En chauffant pendant 32 heures ce mélange à sa température d'ébullition, on obtient bien un corps cristallisé, mais celui-ci n'est pas du phénylthionecarbamate de phényle, c'est de la thiocarbanilide. Il est très probable que MM. Dixon et Snape n'ont pas eu d'autre produit entre les mains. Leur erreur provient de ce qu'ils n'y ont dosé que la teneur en soufre, presque identique dans les deux corps en question.

MM. Orndorff et Richmond ne paraissent pas avoir eu connaissance du travail de MM. Eckenroth et Kock, qui donnent le résultat d'un dosage d'azote. Aussi ai-je cru devoir tirer définitivement cette question au clair.

J'ai chauffé un mélange équimoléculaire de phénylsénévol et de phénol en tube scellé, pendant 40 heures à 200°. A l'ouverture, il se manifesta une forte pression intérieure, causée très probablement par de l'oxysulfure de carbone. Le tube contenait un liquide sirupeux, orangé, à odeur de phénol. En le traitant par l'éther, il se forma un précipité cristallin jaune, qui fut recristallisé dans l'alcool avec adjonction de charbon animal. J'obtins les plaques caractéristiques de la thiocarbanilide, fusibles à 151°. Un mélange de ce corps avec de la thiocarbanilide présentait exactement le même point de fusion. Son identité fut en outre établie en le traitant avec l'anhydride acétique, qui forme du phénylsénévol.

Après expulsion de l'éther, le reste du produit était constitué par un liquide épais, rouge orangé, dont une portion, soluble dans la soude, paraissait être du phénol impur, mais dont je ne pus extraire aucun corps défini.

Cet essai confirme en tous points les observations de MM. Orndorff et Richmond. Le phénylthionecarbamate de phényle ne peut se former par union du phénylsénévol avec le phénol à haute température, puisque dès les environs de 50° c'est la réaction inverse

(1) *D. Ch. G.*, t. 27, p. 1370.

(2) *Am. chem. Journ.*, t. 22, p. 471.

qui a lieu. Il y a eu confusion entre ce corps et la thiocarbanilide, et les anciennes données sur le phénylthionecarbamate de phényle sont à rayer de la littérature.

Restait à établir si le phénol et le phénylsénévol peuvent se combiner à la température ordinaire. Le résultat de cet essai fut négatif. Un mélange équimoléculaire des deux corps ne produisit aucun corps cristallin, même après 6 mois. Les cristaux dont MM. Eckenroth et Kock ont observé la formation étaient apparemment un mélange de thiocarbanilide et de thionecarbonate de phényle non décomposés. Ainsi pourrait peut-être s'expliquer le résultat du dosage d'azote effectué par ces auteurs, d'autant plus que ces deux corps se ressemblent beaucoup extérieurement.

Action de la diméthylamine. — En ajoutant à une solution éthérée de chlorothionecarbonate de phényle la quantité théorique (2 mol.) de diméthylamine en solution alcoolique, il se forme le *diméthylthionecarbamate de phényle* $(\text{CH}_3)_2\text{NCSOC}_6\text{H}_5$. Huile incolore qui, par évaporation lente de sa solution éthérée à basse température, cristallise en beaux prismes incolores, fusibles à 30-30°, 4, très solubles dans l'alcool et l'éther, peu dans l'éther de pétrole, un peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide. Sa qualité de thiouréthane complètement substitué rend ce corps plus stable que les précédents. Une courte ébullition avec les alcalis en solution aqueuse ou alcoolique ne l'altère pas.

Analyse. — Subst., 0^{sr},2137 ; obtenu, 0^{sr},2763 de SO_4Ba . — S 0/0 calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{ONS}$: 17.79. Trouvé 17.75.

Action sur la méthylaniline. — En ajoutant en milieu alcoolique une mol. de chlorothionecarbonate de phényle à 2 mol. de méthylaniline et en versant le liquide dans l'eau, on obtient un précipité blanc qui est purifié par cristallisation dans l'alcool. C'est le *méthylphénylthionecarbamate de phényle* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{NCSOC}_6\text{H}_5$. Cristaux incolores, fusibles à 104°, facilement solubles dans l'alcool à chaud, peu à froid. Comme le précédent, et le suivant, il n'est pas attaqué par une courte ébullition avec les alcalis en solution aqueuse ou alcoolique.

Analyse. — Subst., 0^{sr},2312 ; obtenu 0^{sr},2229 de SO_4Ba . — S 0/0 calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{ONS}$: 13.18. Trouvé 13.24.

Action sur l'éthylaniline. En opérant de même avec l'éthylaniline, on obtient l'*éthylphénylthionecarbamate de phényle*, prismes incolores, fusibles à 69°, 2 et déjà décrits par MM. Billeter et

Strohl (1), qui ont obtenu ce corps par l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique sur le phénol.

Neuchâtel, laboratoire de la Faculté des Sciences.

N° 131. — Recherches sur les pyrazolones. Nouvelles méthodes de synthèse des pyrazolones; par MM. Charles MOUREU et I. LAZENNEC.

A. — M. Rothenburg a montré que le phénylpropiolate d'éthyle $C^6H^5-C\equiv C-CO^2C^2H^5$, traité par l'hydrate d'hydrazine ou la phénylhydrazine, donne des pyrazolones, et que celles-ci sont identiques aux pyrazolones obtenues à partir du benzoylacétate d'éthyle $C^6H^5-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$ (*D. ch. g. t.* 20, p. 719).

Nous avons généralisé cette observation : l'amypropiolate d'éthyle $C^5H^{11}-C\equiv C-CO^2C^2H^5$ et le caproylacétate d'éthyle



par exemple, nous ont fourni, avec la phénylhydrazine $C^6H^5NH-NH^2$, la même amyphénylpyrazolone (C^5H^{11}) $C^3H^2NO-NC^6H^5$, qui fond à 96° ; pareillement, l'hexylpropiolate d'éthyle $C^6H^{13}-C\equiv C-CO^2C^2H^5$ et l'heptylacétate de méthyle $C^6H^{13}-CO-CH^2-CO^2CH^3$ conduisent à la même hexylphénylpyrazolone (C^6H^{13}) $-C^3H^2NO.NC^6H^5$, laquelle fond à $84-85^\circ$.

B. — En faisant réagir l'hydrate d'hydrazine sur les amides acétyléniques, nous avons obtenu, avec élimination d'ammoniaque, encore les mêmes pyrazolones qu'à partir des éthers acétyléniques ou des éthers β -cétoniques; la phénylpropiolamide



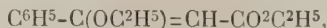
par exemple, traitée à chaud par l'hydrate d'hydrazine $NH^2-NH^2.H^2O$, fournit une phénylpyrazolone (C^6H^5) C^3H^2NO-NH fusible à 237° , qui est identique à la phénylpyrazolone obtenue avec le phénylpropiolate d'éthyle $C^6H^5-C\equiv C-CO^2C^2H^5$ ou le benzoylacétate d'éthyle $C^6H^5-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$.

C. — Enfin, nous avons trouvé un troisième nouveau mode de synthèse des pyrazolones, en faisant agir les hydrazines sur les éthers acryliques β -oxalcoylés $R^1-C(OR)=CH-CO^2R$, que l'un de nous a obtenus dernièrement par fixation directe de molécules alcooliques $R-OH$ sur la triple liaison des éthers acétylé-

(1) *D. Ch. G.*, t. 21, p. 104.

niques $R^1-C\equiv C-CO^2R$ (Ch. Moureu *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 493).

L'hydrate d'hydrazine et l'éther phényléthoxyacrylique



par exemple, donnent ainsi, avec élimination de 2 molécules d'alcool, une phénylpyrazolone. Celle-ci, fusible à 237° , est identique à la pyrazolone précédemment décrite, issue de l'éther acétylénique, de l'éther β -cétonique ou de l'amide acétylénique correspondante.

De même, la phénylhydrazine et l'éther phényléthoxyacrylique donnent naissance à une diphénylpyrazolone $(C^6H^5)C^3H^2NO-NC^6H^5$; mais ce composé, qui fond à 256° , est nettement différent de la diphénylpyrazolone obtenue avec le phénylpropiolate d'éthyle ou le benzoylacétate d'éthyle, laquelle fond à 136° ; il est identique, par contre, à la diphénylpyrazolone préparée par M. Knorr en soumettant à l'action de la chaleur la phénylhydrazide cinnamique

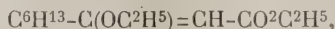


réaction où la fermeture de la chaîne se fait grâce à l'élimination de 2 atomes d'hydrogène (*D. ch. g. t.* 20 p. 1107).

Pareillement, l'amylphénylpyrazolone $(C^5H^{11})C^3H^2NO-NC^6H^5$, issue de l'éther amyléthoxyacrylique $C^5H^{11}-C(OC^2H^5)=CH-CO^2C^2H^5$, laquelle fond vers 280° , et l'hexylphénylpyrazolone



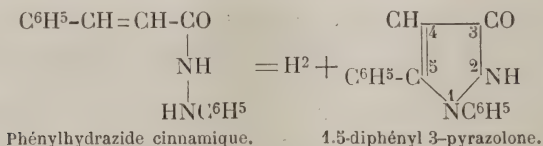
issue de l'éther hexyléthoxyacrylique



laquelle fond vers 270° , sont différentes de l'amylphénylpyrazolone et de l'hexylphénylpyrazolone ci-dessus mentionnées, qui sont relativement fusibles à 96° et à 84° , et qui proviennent des éthers acétyléniques ou β -cétoniques correspondants.

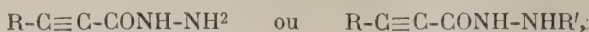
D. — Expliquons maintenant le mécanisme de ces réactions :

1^o Tout d'abord, il est clair que la diphénylpyrazolone issue de la phénylhydrazide cinnamique s'est formée comme il suit :

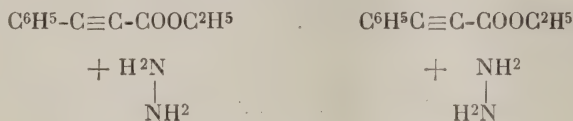


Comme elle est identique à la diphénylpyrazolone qui provient

rait ainsi, avec élimination d'alcool, formation momentanée d'une hydrazide acétylénique

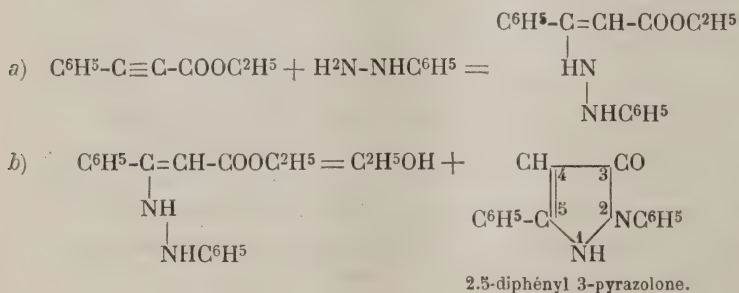


qui s'isomériserait aussitôt en pyrazolone. Dans le cas de l'hydrazine simple NH^2-NH^2 , cette théorie pourrait, à la rigueur, se défendre; car, par raison de symétrie, les pyrazolones monosubstituées obtenues doivent être les mêmes de quelque manière que l'hydrate d'hydrazine attaque les éthers acétyléniques, comme le montre la disposition des formules suivantes :



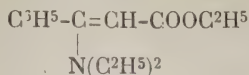
Mais il n'en est plus ainsi avec la phénylhydrazine et les diverses hydrazines substituées. Si, en effet, l'attaque de l'éther acétylénique $R^1-C\equiv C-CO^2R$, se faisait par la fonction éther-sel, il y aurait d'abord formation d'une hydrazide acétylénique, tel le composé $C^6H^5-C\equiv C-CONH-NHC^6H^5$, qui s'isomériserait ensuite en pyrazolone; et les pyrazolones ainsi obtenues seraient identiques à celles qui proviennent du traitement des éthers acryliques β -oxysubstitués (voir plus haut); or, celles-ci en diffèrent nettement.

Il faut conclure de là, que c'est sur la liaison acétylénique que se porte d'abord l'action des hydrazines quand on les met en présence des éthers acétyléniques. Le mécanisme sera donc le suivant, dans le cas, par exemple, du phénylpropiolate d'éthyle et de la phénylhydrazine.

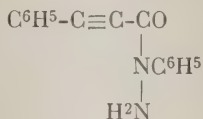


Cette théorie semble d'ailleurs très naturelle, si l'on songe que M. Ruhemann et A. V. Cunningham (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 954) ont

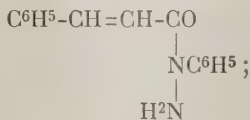
fixé directement la diéthylamine sur la liaison acétylénique du phénylpropionate d'éthyle, formant ainsi le composé d'addition :



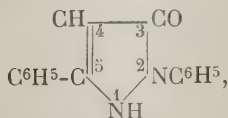
Une autre hypothèse serait toutefois possible. La réaction de la phénylhydrazine sur l'éther-sel s'effectuerait entre la fonction éther-sel et le groupe NHC^6H_5 , et l'hydrazide acétylénique formée



s'isomériserait ensuite en pyrazolone. Mais on sait que les hydrazides de la phénylhydrazine par le groupe NHC^6H_5 ne se forment que dans des conditions toute spéciales. Et d'ailleurs, à supposer qu'il en fût ainsi, il n'y aurait aucune raison de ne pas admettre que la réaction se passe d'une manière analogue entre l'acide cinnamique ou ses éthers et la phénylhydrazine, formant ainsi la phénylhydrazide



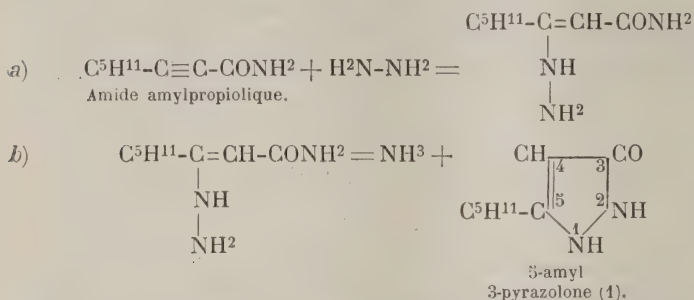
celle-ci devrait conduire ensuite à la 2.5-diphényl-3-pyrazolone



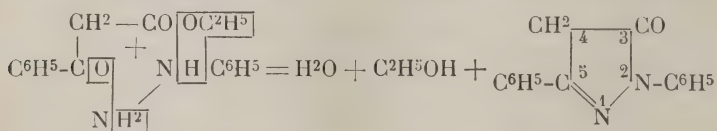
identique à la pyrazolone qui prend naissance dans l'action de la phénylhydrazine sur le benzoylacétate d'éthyle. Or, comme on l'a déjà vu, la pyrazolone issue de l'acide cinnamique est nettement différente de celle qui provient du benzoylacétate d'éthyle. Il faut donc rejeter l'hypothèse d'après laquelle la réaction initiale de la phénylhydrazine sur le benzoylacétate d'éthyle s'opérerait entre la fonction éther-sel et le groupe $\text{NH}-\text{C}^6\text{H}_5$.

3°. — Le mécanisme de la réaction entre les hydrazines et les éthers acétyléniques étant connu, celui de l'action des Hydrazines sur les amides acétyléniques $\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CONH}^2$ sera facile à conce-

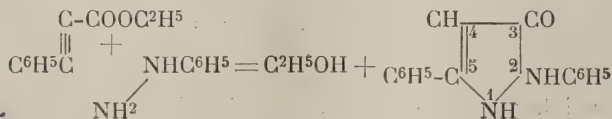
voir. Nous vu qu'il y avait formation de pyrazolones, avec élimination d'ammoniaque, et que les pyrazolones étaient identiques à celles qu'on produit à partir des éthers β -cétoniques ou des éthers acétyléniques. Dans une première phase, l'Hydrazine se fixera sur la liaison acétylénique, et, dans une seconde phase, la chaîne se fermera avec élimination d'ammoniaque; exemple :



E. — Il nous reste un dernier point à envisager. Considérons la formation des pyrazolones à partir des éthers β -cétoniques. Le mécanisme généralement admis est le suivant, dans le cas, par exemple, du benzoylacétate d'éthyle et de la phénylhydrazine :



Si maintenant nous examinons le cas des éthers acétyléniques, nous arrivons à une formule de constitution différente, où la double liaison n'intéresse plus l'azote :

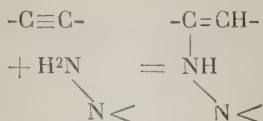


Or, qu'on parte de l'éther β -cétonique ou de l'éther acétylénique,

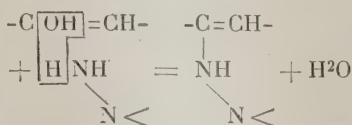
(1) On pourrait supposer aussi que l'hydrazine commence par former l'hydrazide $\text{C}^5\text{H}^{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CONH}-\text{NH}^2$, avec départ d'ammoniaque, et que l'hydrazide s'isomérisé ensuite en pyrazolone. Mais nous avons vu qu'un tel hydrazide ne se formait pas dans l'action des hydrazines sur les éthers acétyléniques, et il n'y a aucune bonne raison de supposer qu'il en va autrement dans le cas des amides acétyléniques, qui ne diffèrent des éthers-sels correspondants que par l'existence dans leur molécule du groupe CONH^2 au lieu du groupe COOC^2H^5 ,

on obtient toujours la même pyrazolone. Laquelle des deux formules doit être adoptée ?

Remarquons que la fixation des hydrazines sur la triple liaison des éthers acétyléniques ne peut se comprendre que par l'ouverture de cette liaison, qui se trouve remplacée par une liaison éthylique

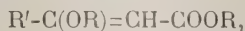


Au contraire, on peut admettre que les éthers β -cétoniques réagissent sur les hydrazines sous leur forme tautomérique :

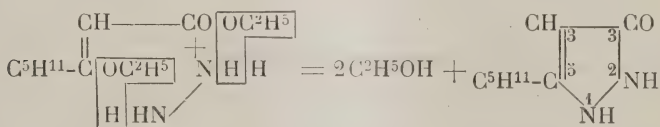


et alors les deux formules de constitution sont identiques.

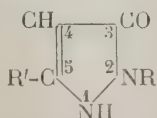
Ce qui rend très plausible cette supposition, c'est la formation de pyrazolones à partir des éthers acryliques β -oxyalcoylés



où préexiste la double liaison ; la pyrazolone se produit dans ce cas par l'élimination de 2 molécules d'alcool ; ex. :



On voit que ce raisonnement nous conduit à admettre que, dans les produits de l'action des hydrazines sur les éthers β -cétoniques, il n'y a pas de double liaison à l'azote, et, que celui-ci est, au contraire, dans ces pyrazolones, simplement lié. Leur formule générale est donc la suivante



Comme fait du même ordre, nous pouvons d'ailleurs rappeler que l'on obtient directement la 1-5-diméthyl-2-phényl 3-pyrazolone,

de 5 gr. d'amylopropionate d'éthyle et de 3^{gr},20 de phénylhydrazine (molécules égales). Au bout de 20 minutes environ, un liquide clair, mobile et léger commence à distiller, qu'on reconnaît être de l'alcool. Après une heure et demie de chauffe à la même température, le mélange est abandonné au refroidissement ; il se concrète lentement en une masse pâteuse jaune clair. Le produit brut est purifié par cristallisation dans la ligroïne (Eb 50-60) additionnée de 1/10 d'alcool absolu. On obtient ainsi un corps blanc, fondant à 96°, qui se présente en prismes ou lamelles plus ou moins allongées ; il est très soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool, l'éther, le benzène, l'acétone, et un peu soluble dans la ligroïne. Sa solution alcoolique se colore en rouge brun par le chlorure ferrique. [Subst., 0^{gr},1984 ; H²O, 0^{gr},1463 ; Co² 0^{gr},5329 ; H 0/0, 8, 19 ; C, 73, 25 — calc : H 0/0 7, 82 ; C, 73, 04. — Subst : 0^{gr},1592 ; Azote humide 16^{cc},8 ; t. 20° H, 764 mm. ; f, 17^{mm},4 ; N 0/0, 12,17 — calc. : N 0/0, 12,07].

Nous avons, d'autre part, chauffé à 130° molécules égales de phénylhydrazine et de caproylacétate d'éthyle C⁵H¹¹-CO-CH²-CO²C²H⁵ ; de l'alcool s'est éliminé, et le résidu a été purifié comme celui de l'opération précédente. On a obtenu de même un produit fusible à 96°, et dont le mélange avec le précédent fondait également à 96°, ce qui établit leur parfaite identité.

2-phényl 5-hexyl 3-pyrazolone. — (C⁶H¹³)C³H²NO-NC⁶H⁵. Nous avons produit ce composé en faisant agir la phénylhydrazine sur l'hexypropionate d'éthyle C⁶H¹³-C≡C-CO²C²H⁵. L'opération a été conduite et le corps brut a été purifié comme dans le cas de l'amylopropionate d'éthyle. La pyrazolone obtenue fondait à 82°, et se présentait en fines lamelles plus ou moins agglomérées, très solubles dans l'alcool méthylique, l'alcool, l'éther, le benzène, l'acétone, et un peu solubles dans la ligroïne, Elle donnait en solution alcoolique une coloration rouge brun avec le chlorure ferrique. [Subst. : 0^{gr},2039 ; H²O 0^{gr},1464 ; CO² 0^{gr},5535 ; H 0/0 7,97 ; C 0/0 74,03 — calc : H 0/0 8,19 ; C 0/0 73,77].

D'un autre côté, on a obtenu la même pyrazolone en partant de l'heptylacétate de méthyle C⁶H¹³-CO-CH²-CO²-CH³. Le corps ainsi préparé était plus pur que le précédent, attendu qu'il fondait à 84°-85°, au lieu de 82° ; leur mélange fondait à 82-84° ; d'ailleurs les deux produits se sont montrés identiques par leur aspect au microscope et leurs caractères généraux [Subst. : 0^{gr},2236 ; H²O, 0^{gr},1594 ; CO² 0^{gr},6055 ; H 0/0 7,92 ; C 0/0 73,85 — calc. : H 0/0 8,19 ; C 0/0 73,77. — Subst. : 0^{gr},1537, Azote humide 15^{cc},7 ; t. 23° H 763 mm. ; f = 20^{mm},8 ; N 0/0 11,50 — calc. : 11,47].

II. — Action de l'hydrate d'hydrazine sur les amides acétyléniques.

5-Amyl 3-pyrazolone — $C^5H^{11}-C^3H^2NO-NH$. — On a obtenu ce corps dans l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'amide amypropiolique $C^5H^{11}C \equiv C-CONH^2$.

On dissout 3^{gr},40 d'amide et 3^{gr},10 d'hydrate d'hydrazine à 40 0/0 dans 20cc. d'alcool absolu, et on chauffe le mélange à reflux au bain-marie, jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniaque, qui commence au bout de quelques minutes, ait complètement cessé, ce qui arrive après environ 4 heures. La liqueur, limpide à chaud, laisse déposer par refroidissement 3^{gr},20 de beaux cristaux blancs qui, après recristallisation dans l'alcool à 50 0/0, fondent à 198-200° (corr.) Ce corps produit avec le chlorure ferrique en solution alcoolique une coloration rouge foncé, et est identique à l'amylypyrazolone que MM. Bouveault et Bongert ont déjà préparée au moyen du caproylacétate de méthyle $C^5H^{11}-CO-CH^2-CO^2-CH^3$ (Bull. Soc. Chim. 3^e série t. 27, p. 102. [Subst. : 0^{gr},1115 ; Azote humide 18cc. ; t. 20° H 764^{mm} ; N 0/0 18,46 — calc. : 18,18].

5-Hexyl 3-pyrazolone. — $(C^6H^{13})-C^3H^2NO-NH$. Ce composé résulte de l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'amide hexylpropiolique $C^6H^{13}C \equiv C-CONH^2$. Sa préparation est calquée sur la précédente. On emploie 3^{gr},80 d'amide, 3^{gr},10 d'hydrate d'hydrazine, et 20 cc. d'alcool absolu ; on obtient du premier jet 3^{gr},45 de pyrazolone. Après recristallisation dans l'alcool à 50 0/0, le corps fond à 201-203° (corr.). Il est identique à la pyrazolone que MM. Moureu et Delange ont obtenue à partir de l'heptylylacétate d'éthyle $C^6H^{13}-CO-CH^2CO^2C^2H^5$ (Bull. Soc. Chim. 3^e série t. 29, p. 671) Sa solution alcoolique se colore immédiatement en rouge foncé par le chlorure ferrique. [Subst. : 0^{gr},1245 ; Azote humide 18cc. ; t. 20° H 766^{mm}, f 17^{cc},4 ; N 0/0 16,58 — calc. : N 0/0 16,66].

5-Phényl-3-Pyrazolone. — $(C^6H^5)C^3H^2NO-NH$. On obtient facilement ce composé en chauffant l'amide phénylpropiolique $C^6H^5C \equiv C-CONH^2$ avec de l'hydrate d'hydrazine, en présence d'alcool absolu. Après recristallisation dans l'alcool absolu, il fond à 237° (au bloc Maquenne). Nous l'avons identifié avec la pyrazolone que MM. Knorr et Klotz ont produite à partir du benzoylacétate d'éthyle (*D. ch. G.*, t. 26, p. 2545), et qui a été préparée par M. Rothenburg à partir du phénylpropiolate d'éthyle (*D. ch. G.* t. 20 p. 1722). Sa solution alcoolique se colore fortement en rouge par le chlorure ferrique. [Subst. : 0^{gr},1281 ; Azote humide 19^{cc},8 ; t. 21° ; H 763 mm. ; f 18^{cc},5 ; N 0/0 17,57 — calc. N 0/0 17,50].

III. — Action des hydrazines sur les éthers acryliques β -oxyalcoylés.

Il a été dit plus haut que les hydrazines, en agissant sur les éthers acryliques β -oxyalcoylés $R'-C(OR)=CH-CO^2R$, donnaient des pyrazolones, par suite de l'élimination de 2 mol. d'alcool. Dans le cas de l'hydrazine simple, les pyrazolones obtenues sont identiques, par raison de symétrie, à celles qui proviennent des éthers β -cétoniques, des éthers acétyléniques, ou des amides acétyléniques correspondants. Il n'en est pas de même quand on opère avec les hydrazines substituées : la phénylhydrazine nous a fourni ainsi des pyrazolones isomériques, et non identiques, avec celles qu'elle donne en réagissant sur les éthers acétyléniques ou sur les éthers β -cétoniques.

5-amyl 3-pyrazolone (C^5H^{11}) C^3H^2NO-NH . — Nous avons produit ce composé en faisant réagir l'hydrate d'hydrazine sur l'éther amylnéthoxy-acrylique $C^5H^{11}C(OCH^3)=CH-CO^2CH^3$.

On ajoute 2 gr. d'éther acrylique et 1^{sr},60 d'hydrate d'hydrazine à 40 0/0 à 30 cc. d'alcool absolu, et on chauffe le mélange au bain-marie à reflux. La réaction est très lente, et il faut, pour qu'elle soit complète, maintenir l'ébullition pendant de longues heures. Le produit blanc qui se dépose par refroidissement est purifié par cristallisation dans l'alcool à 50 0/0 ; il fond à 198°-200° (corr), et est identique avec l'amylpyrazolone dont il a été parlé ci-dessus. [Subst., 0^{sr},1134 — azote humide 17.8 ; *t*, 20° ; H, 764 cc. ; *f*, 17^{mm},4 ; N 0/0, 17.95 ; N 0/0, 18.18].

1-phényl 5-amyl 3-pyrazolone (C^5H^{11}) $C^3H^2NO-NC^6H^5$. — Ce composé a été obtenu en faisant agir la phénylhydrazine sur l'éther amylnéthoxyacrylique $C^5H^{11}-C(OC^2H^5)=CH-CO^2C^2H^5$. Dans un petit ballon à tubulure latérale, on chauffe 2^{sr},14 d'éther acrylique avec 1,08 de phénylhydrazine (molécules égales) à 200°-210°, au bain d'acide sulfurique, pendant 2 heures ; il distille un liquide qu'on reconnaît être de l'alcool. Dès que cette distillation a pris fin, le contenu du ballon se prend en une masse solide. Après refroidissement on pulvérise le produit, on le délaie dans l'éther, et on filtre la bouillie ; on recueille ainsi 0^{sr},65 de pyrazolone brute. Si on la dissout à chaud dans l'alcool absolu, où elle est d'ailleurs fort peu soluble, il se dépose des aiguilles blanches feutrées, qui fondent au bloc Maquenne vers 280°. [Subst., 0^{sr},1951 ; H₂O. 0^{sr},1401 ; CO₂, 0^{sr},5228 ; H 0/0, 7.97 ; C, 73.08 — calc. : H 0/0, 7.82

C, 73.04. — Subst., 0^{gr},1322 ; azote humide, 14^{cc},1 ; *t*, 23° ; H, 763 mm. ; *f*, 20^{mm},8 ; N O/0, 12.01 — cal. N O/0, 12.01] (1).

Le corps est très peu soluble, même à chaud, dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le benzène, l'acétone, l'éther acétique et le chloroforme ; il est assez soluble à chaud dans l'acide acétique.

Au contact du chlorure ferrique, il se colore lentement en bleu violacé sale, et paraît augmenter notablement de volume. Nous n'avons pas étudié le produit d'oxydation formé qui est sans doute un *bleu de pyrazol* ?

Ces caractères le différencient nettement de l'amyphénylpyrazolone que nous avons préparée plus haut à partir de l'amypropionate d'éthyle et du caproylacétate d'éthyle, et avec laquelle elle est isomérique,

1-phényl 5-hexyl 3-pyrazolone (C⁶H¹³)C³H²NO-NC⁶H⁵. — Nous avons préparé ce composé en faisant réagir la phénylhydrazine sur l'éther hexyléthoxyacrylique C⁶H¹³C(OC²H⁵)=CH-CO²C²H⁵.

L'opération est calquée sur la précédente. On a employé 4^{gr}. d'éther acrylique et 2^{gr},16 de phénylhydrazine ; le poids de la pyrazolone brute recueillie, après simple lavage à l'éther, était de 1^{gr},80. Après recristallisation dans l'alcool absolu, où elle est très peu soluble, la pyrazolone se présente en aiguilles feutrées, qui fondent au bloc Maquenne vers 270°.

Les propriétés physiques et chimiques de ce composé sont tout à fait analogues à celles de l'amyphénylpyrazolone correspondante, et l'éloignent notablement de son isomère la 2-phényl 5-hexyl 3-pyrazolone qui provient de l'éther hexylpropionique ou de l'éther heptylacétique.

[Subst., 0^{gr},2175 ; H²O, 0^{gr},1570 ; CO², 0^{gr},5899 ; H O/0, 8.02 ; C O/0, 73.96, — calc. : H O/0, 8.19 ; C O/0, 73.77. — Subst., 0^{gr},1180 Azote humide 17^{cc},2 ; *t*, 20° ; H, 769 mm. *f*, 17^{mm},4, N O/0, 16.72, — calc. N O/0, 16.66] (2).

5-phényl 3-pyrazolone (C⁶H⁵)C³H²NO-NH. — Ce composé prend naissance dans l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'éther

(1) La combustion de ce corps est extrêmement difficile à réaliser complètement. Après divers insuccès, nous avons résolu la difficulté, en prenant la précaution de diluer au préalable la substance dans un grand excès d'oxyde de cuivre en poudre, de telle sorte que le mélange occupait, dans le tube à combustion, une longueur de 25 à 30 mm ; on incorporait, en outre, au mélange quelques fragments d'amiante platinée.

(2) Nous avons rencontré dans l'analyse de ce corps la même difficulté que pour le précédent, et cette difficulté a été vaincue de la même manière.

phényléthoxyacrylique $C^6H^5C(OC^2H^5)=CH-CO^2C^2H^5$. L'opération est conduite comme pour l'amyldipyrazolone. Purifiée par cristallisation dans l'alcool absolu, le corps fond à 237° , et est identique à la phényldipyrazolone issue du phénylpropionate d'éthyle, du benzoyleacétate d'éthyle, ou de l'amide phénylpropionique.

[Subst, 0^{gr} , 1107; Azote humide 17cc: t , 23° ; H, 763 mm; t , 20^{mm} , 8 N 0/0, 17.29, — calc. N 0/0, 17.50].

1-5 diphenyl 3-pyrazolone $(C^6H^5)C^3H^2NO-NC^6H^5$. — Ce composé a été préparé en faisant réagir la phénylhydrazine sur l'éther phényléthoxyacrylique $C^6H^5-C(OC^2H^5)=CH-CO^2C^2H^5$.

On chauffe au bain d'huile à 160° , pendant 3 heures, 2^{gr} , 20 d'éther acrylique avec 1^{gr} , 08 de phénylhydrazine; il distille environ 1 gr. d'alcool. Le contenu du ballon, formé d'une pâte ferme, est délayé dans l'éther, et on filtre la bouillie; on recueille sur le filtre 1 gr. de pyrazolone sensiblement pure. Après recristallisation dans l'alcool absolu, où il est très peu soluble, le corps fond, en tube capillaire, à $255^\circ-256^\circ$ (corr.). [Subst., 0^{gr} , 1907; H^2O , 0^{gr} , 0911; CO^2 0^{gr} , 5324; H 0/0, 5.30; C 0/0, 76.14, — calc. H 0/0, 5.08; C 0/0, 76.27] (1).

Nous avons identifié cette pyrazolone avec celle que M. Knorr a préparé à partir de l'acide cinnamique.

Les rendements dans l'opération de M. Knorr sont très faibles; 3 gr. de phénylhydrazide cinnamique $C^6H^5-CH=CH-CONH-NH-C^6H^5$, nous ont fourni, sous l'action de la chaleur à $300^\circ-320^\circ$, 0^{gr} , 60 d'une huile qui, par trois cristallisations successives dans l'alcool, a donné des cristaux fusibles à $256^\circ-257^\circ$ (corr.), le point de fusion indiqué par Knorr était 251° . Le mélange de ce corps avec la diphenylpyrazolone issue de l'éther phényléthoxyacrylique fondait à 256° ; les deux produits avaient en outre le même aspect au microscope, la même faible solubilité dans les dissolvants organiques, et se coloraient lentement en bleu violacé par le chlorure ferrique.

On voit que le caractère de la diphenylpyrazolone issue de l'éther phényléthoxyacrylique ou de l'acide cinnamique l'éloignent notablement de la diphenylpyrazolone isomérique issue de l'éther phénylpropionique ou de l'éther benzoyleacétique.

IV. — Action du brome sur les pyrazolones.

1. La *5-amyldipyrazolone* fixe directement 2 atomes de brome en donnant le composé d'addition correspondant.

(1) Ce corps a présenté à l'analyse la même difficulté que l'amyldiphenylpyrazolone et l'oxyldiphenylpyrazolone correspondantes. Cette difficulté a été surmontée de la même manière.

On délaie 1^{gr},54 d'amyldipyrzalone dans 20 cc. de chloroforme bien sec, et on ajoute peu à peu au mélange, en agitant, 1^{gr},60 de brôme en solution dans 16 cc. du mêmesolvant. La décoloration est instantanée, et on obtient une liqueur entièrement limpide, le composé bromé étant très soluble dans le chloroforme. Si on évapore le solvant, il abandonne, en quantité théorique, une huile brunâtre de consistance visqueuse. Un dosage de brôme dans ce produit brut nous a donné un résultat sensiblement conforme à la théorie. [Subst., 0^{gr},3923 ; AgBr 0^{gr},4620 ; Br 0/0, 50.08, — calc. pour $C^5H^{11}-C^3H^2NOBr^2-N^2H$, Br 0/0, 50.95].

Le produit huileux, abandonné à lui-même, cristallise lentement. Un accident nous a empêché d'isoler les cristaux et de les étudier.

2. La 5-phényl 3-pyrzalone fixe de même directement 2 atomes de brome.

1^{gr},60 de phényldipyrzalone ayant été délayés dans un excès de chloroforme, on ajoute peu à peu au mélange, en agitant, 1^{gr},60 de brôme dissous dans 16 cc. de chloroforme. La décoloration est complète au bout de un quart d'heure. Le produit formé étant très peu soluble dans le chloroforme, on le sépare par filtration. Il se présente en cristaux blancs, qui fondent à 202° (corr.) en se décomposant.

[Subst., 0^{gr},3259 ; AgBr, 0^{gr},3867 ; Br 0/0, 50.46, — calc. pour $C^6H^5-C^3H^2NOBr^2-NH$: Br 0/0, 50.00].

**N° 132. — Chlorhydrate et bromhydrate de pyramidon ;
par MM. Ch. ASTRE et P. AUBOUY.**

Différents auteurs ont étudié le pyramidon (1), les combinaisons qu'il peut fournir avec l'iode et l'acide iodhydrique (2), ainsi que les sels doubles qu'il donne avec le chlorure mercurique (3).

Il nous a paru intéressant de rechercher si le pyramidon pouvait se combiner aux acides chlorhydrique et bromhydrique en donnant des composés définis.

La difficulté, pour obtenir les combinaisons du pyramidon avec les acides halogénés, réside dans le fait que les sels préparés par les méthodes ordinaires se présentent tous sous la forme de liquides

(1) PÉGURIER, *Thèse de doctorat en pharmacie*, Montpellier, 1906.

(2) SOLLE, *Union pharmaceutique*, janvier 1906, p. 4.

(3) ASTRE et BÉCAMEL, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 33, p. 1084.

sirupeux ou de produits pâteux incristallisables et déliquescents, très difficiles par suite à obtenir à l'état de pureté.

Nous avons pu préparer ces combinaisons à l'état cristallisé en présence de l'éther anhydre.

Chlorhydrate de pyramidon $C^{13}H^{17}N^3O, ClH$.

Une molécule (1^{er} , 825) d'acide chlorhydrique sec, en solution dans l'éther anhydre, a été ajoutée à une molécule (7^{er} , 8) de pyramidon en solution étherée; il s'est formé un abondant précipité blanc qui, après lavages à l'éther et dessiccation rapide dans des doubles de papier filtre, a donné à l'analyse 13.09 0/0 et 13.07 0/0 de chlore, alors que la théorie indique 13.27 0/0 de chlore pour le composé $C^{13}H^{17}N^3O, ClH$.

Le produit obtenu absorbe, avec la plus grande facilité, l'humidité de l'air en se transformant en un liquide sirupeux; il est très soluble dans l'eau et sa solution est franchement acide; il fond à 143° - 144° sans altération. Examiné au microscope, il se présente sous forme de petits cristaux prismatiques.

La solution aqueuse de ce composé donne :

Avec le réactif de Mandelin (vanadate d'ammoniaque et acide sulfurique), une coloration bleue verdâtre passant au vert clair par addition d'un excès de réactif;

Avec le réactif de Dragendorff (iodure de bismuth et iodure de potassium), un précipité rouge;

Avec le réactif de Bouchardat (iodo-ioduré), un précipité rouge;

Avec le nitrate d'argent, un précipité blanc nageant dans un liquide coloré en violet, précipité et coloration disparaissant par addition d'ammoniaque;

Avec l'eau iodée, un précipité brun soluble à chaud;

Avec le perchlorure de fer, une coloration bleue disparaissant à l'ébullition.

Le produit sec, traité par l'acide sulfurique et le permanganate de potasse, donne un dégagement de chlore.

Bromhydrate de pyramidon $C^{13}H^{17}N^3O, BrH$.

Le bromhydrate de pyramidon, préparé dans les mêmes conditions que le chlorhydrate, a donné à l'analyse 25.50 0/0 et 25.58 0/0 de brome, alors que la théorie en prévoit 25.64 0/0 pour le composé $C^{13}H^{17}N^3O, BrH$.

Le corps obtenu se présente sous la forme d'une poudre blan-

che, constituée par des lamelles microscopiques déliquescentes, très solubles dans l'eau, à réaction acide et fondant à 170-171°.

La solution aqueuse de ce composé donne :

Avec le réactif de Dragendorff, un précipité rouge ;

Avec le réactif de Bouchardat, un précipité rouge brun, puis brun ;

Avec le nitrate d'argent, un précipité blanc nageant dans un liquide coloré en violet, précipité et coloration disparaissant par addition d'ammoniaque ;

Avec le perchlorure de fer, une coloration bleue disparaissant par excès ou à l'ébullition ;

Avec l'eau iodée, d'abord une coloration violette, puis un précipité brun soluble à chaud.

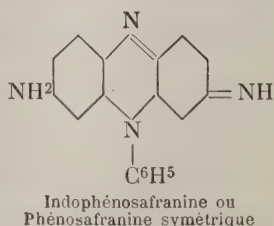
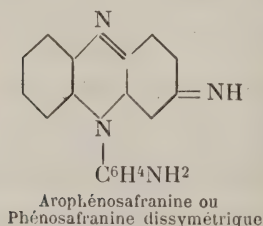
Le produit sec, traité par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse, donne un dégagement de brome se décolorant par l'ammoniaque.

L'un de nous se propose de continuer cette étude en l'étendant aux composés fournis par le pyramidon avec les différents acides minéraux.

N° 133. — Sur les phénosafranines symétriques et dissymétriques (II), par MM. Ph. BARBIER et P. SISLEY.

Les expériences relatées dans nos précédents mémoires (1) établissent l'existence de deux phénosafranines isomères ; l'une répondant à la formule symétrique que nous avons appelée *indophénosafranine* pour rappeler qu'elle dérive de l'indamine et l'autre répondant à la formule dissymétrique que nous avons appelée *azophénosafranine* pour indiquer qu'elle dérive de l'aminophénazine.

Leur constitution, si l'on admet la formule paraquinonique, est exprimée par les formules suivantes :



(1) BARBIER et SISLEY, *Bull Soc. chim.*, T. 33-34, p. 995 et 1190.

Dans le présent travail, nous nous sommes donné pour but d'étudier comparativement les différents sels des deux isomères et de chercher à séparer ces deux isomères dans le chlorhydrate de phénosafranine du commerce.

Le chlorhydrate de phénosafranine chimiquement pur qui nous a servi pour une partie de ces expériences nous a été obligeamment fourni par M. Cérésolle, directeur de la succursale de la Badische Anilin et Soda Fabrik ; il avait été obtenu par recristallisation du produit commercial.

Dans nos expériences précédentes, nous avons reconnu que la phénosafranine symétrique se laissait diazoter beaucoup plus vite que la phénosafranine dissymétrique ; de là un moyen de différenciation qui nous a guidés dans ces recherches.

Pour réaliser cette expérience, on traite 250 cc. de chacune des solutions des deux chlorhydrates isomères renfermant 1 cgr. de colorant, par 2 cc. de solution de nitrite de soude à 10/0 et 1 cc. d'acide chlorhydrique. On voit la solution de l'indophénosafranine virer en quelques secondes au bleu pur tandis que celle de l'azophénosafranine devient violet rouge et ne vire au bleu que très lentement. Il faut, dans ces conditions d'expérimentation, plus d'une demi-heure pour que la teinte de l'azophénosafranine diazotée devienne à peu près identique à celle de l'indophénosafranine.

Si, au bout de quelques minutes, on agite les deux solutions avec de l'alcool amylique *pur*, ce dissolvant extrait la phénosafranine non diazotée et laisse en solution le dérivé diazoïque. On constate ainsi que la majeure partie de l'indophénosafranine a été diazotée alors que la plus grande partie de l'azophénosafranine peut encore être extraite par l'alcool amylique.

A cette réaction différentielle que nous avons déjà signalée vient s'ajouter une autre réaction basée sur la manière différente dont se comportent les deux isomères lorsqu'on agite les solutions aqueuses de leurs chlorhydrates avec du chloroforme.

En faisant des solutions aqueuses à 1 gr. par litre et agitant ces solutions avec leur volume de chloroforme *pur*, on constate que le chloroforme se colore en rouge intense avec l'azophénosafranine ; avec l'indophénosafranine, le chloroforme n'extrait rien et reste incolore.

Cette expérience permet de décélérer 5 à 10 0/0 d'azophénosafranine dans la phénosafranine symétrique ; elle confirme les expériences que nous avons publiées sur les conductibilités électriques des solutions des deux chlorhydrates.

Préparation du chlorhydrate d'azophénosafranine pur.

Les deux réactions précédentes nous ont permis de constater que, lorsqu'on fait cristalliser du chlorhydrate de phénosafranine du commerce dans de l'acide chlorhydrique dilué, l'isomère indo, qui n'existe qu'en petite quantité, s'accumule dans les cristaux qui se déposent au début du refroidissement.

En utilisant cette propriété et en étudiant comparativement la vitesse de diazotation et l'extraction au chloroforme des diverses cristallisations, nous avons pu obtenir par un très grand nombre de fractionnements du chlorhydrate de phénosafranine identique à celui obtenu par oxydation de l'orthoparadiamidodiphénylamine avec l'aniline et que nous considérons comme du chlorhydrate d'azophénosafranine pur. C'est ce composé cristallisant avec trois molécules d'eau que nous avons étudié dans notre précédent mémoire ; il représente au moins 85 0/0 du chlorhydrate de phénosafranine du commerce. C'est avec ce sel que nous avons préparé la base et les divers sels de l'azophénosafranine

Préparation du chlorhydrate d'indophénosafranine pur.

Le chlorhydrate de phénosafranine symétrique se prépare très aisément par oxydation d'un mélange à molécules égales de paradiamidodiphénylamine et d'aniline. La matière colorante obtenue est purifiée par un grand nombre de cristallisations pour éliminer une trace de matière colorante violet bleu qui accompagne toujours le produit brut.

Nous avons préparé par cette méthode une quantité importante de chlorhydrate d'indophénosafranine pur qui nous a servi à l'étude des divers sels symétriques.

Etude sur la cristallisation des chlorhydrates de phénosafranines.

En examinant comparativement les chlorhydrates des deux isomères symétriques et dissymétriques et en faisant varier les conditions de cristallisation de ces sels, nous avons reconnu qu'on pouvait obtenir divers hydrates possédant des solubilités très différentes. Ce fait compliquait singulièrement la tâche que nous nous étions donnée d'arriver à séparer les deux isomères dans la phénosafranine du commerce.

Nous avons dû pour résoudre le problème, nous livrer à une étude complète des conditions de formation de ces divers hydrates que nous allons résumer ici.

Chlorhydrates de phénosafranines à 1 mol. 1/2 H²O.

En faisant cristalliser le chlorhydrate d'azophénosafranine dissous dans l'eau bouillante, si la liqueur est neutre et la concentration de la solution au moins égale à 20 gr. par litre, on obtient par refroidissement des cristaux mordorés denses qui sont constitués par un monochlorhydrate renfermant 1 mol. 1/2 d'eau et donnant à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁵ N ⁺ Cl + 1 ¹ / ₂ H ² O.
H ² O 0/0.....	8,00	7,72
Cl 0/0	9,98	10,14

Dans les mêmes conditions le chlorhydrate d'indophénosafranine donne également un hydrate à 1 mol. 1/2 d'eau possédant à peu près l'aspect du sel azo ; il donne à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁵ N ⁺ Cl + 1 ¹ / ₂ H ² O.
H ² O 0/0.....	7,50	7,72
Cl 0/0	10,12	10,14

C'est ce sel que nous avons décrit dans notre précédent mémoire sous le nom de chlorhydrate d'indophénosafranine.

Les deux sels symétriques et dissymétriques desséchés sont très hygrométriques et, exposés à l'air, reprennent en très peu de temps leur eau de cristallisation ; aussi faut-il prendre des précautions spéciales pour le dosage de l'eau. La teneur en eau des deux chlorhydrates après dessiccation et exposition à l'air pendant un temps variable est exprimée par le tableau suivant :

Teneur en eau 0/0.			Chlorhydrate de phénosafranine C ¹⁸ H ¹⁵ N ⁺ Cl + 1 ¹ / ₂ H ² O.	
			Azo.	Indo.
Après 15 minutes d'exposition à l'air.....			6,40	6,10
— 30	—	—	7,60	7,40
— 60	—	—	7,70	7,70
— 72 heures	—	—	8,00	7,70

Les deux sels présentent une notable différence de solubilité dans l'eau et l'alcool.

Un litre d'eau dissout à la température de 22° :

Chlorhydrate d'azophénosafranine 1 ¹ / ₂ H ² O.....	3 ^{gr} 90
— d'indophénosafranine 1 ¹ / ₂ H ² O	5 ^{gr} 42

Un litre d'alcool à 90° dissout à la température de 19°5 :

Chlorhydrate d'azophénosafranine 1 ¹ / ₂ H ² O.....	19 ^{gr} 60
— d'indophénosafranine 1 ¹ / ₂ H ² O	24 ^{gr} 30

Ces chiffres ne sont que comparatifs et n'ont rien d'absolu, la durée de la saturation influant sur les nombres trouvés, car dans certains cas il se forme d'autres hydrates doués de solubilités différentes ; mais, dans toutes nos expériences, nous avons pris la solubilité des deux isomères en nous plaçant dans des conditions absolument identiques.

Chlorhydrates de phénosafrafranes à 5 mol. H²O.

Si l'on dissout à la dose de 10 gr. par litre du chlorhydrate d'azophénosafrafranine dans de l'acide chlorhydrique dilué bouillant (7 cc. par litre d'HCl de densité 1.18) et qu'on laisse refroidir, on obtient un nouvel hydrate qui se présente en magnifiques aiguilles ayant tout à fait l'aspect des cristaux de permanganate de potasse. Ce sel est un monochlorhydrate renfermant 5 molécules d'eau ; il donne à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁵ N ⁴ Cl + 5H ² O.
H ² O	21,10	21,81
Cl.....	8,43	8,60

En faisant cristalliser dans les mêmes conditions du chlorhydrate d'indophénosafrafranine, on obtient également un monochlorhydrate en grandes aiguilles ayant à peu près le même aspect que le sel précédent et renfermant aussi 5 molécules d'eau ; mais la transformation du sel à 1 mol. 1/2 d'eau en hydrate à 5 H²O est beaucoup plus difficile que dans le cas du chlorhydrate d'azophénosafrafranine et il faut répéter quelquefois plusieurs fois la cristallisation pour obtenir des aiguilles exemptes des cristaux mordorés du sel à 1 mol. 1/2 d'eau qui est l'hydrate le plus stable du chlorhydrate symétrique. Ces grandes aiguilles donnent à l'analyse ;

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁵ N ⁴ Cl + 5H ² O.
H ² O	22,00	21,81
Cl.....	8,56	8,60

Les deux sels symétriques et dissymétriques à 5 H²O desséchés sont également hygrométrique ; exposés à l'air, ils reprennent rapidement de l'eau ; on constate, ainsi que l'indique le tableau suivant, que le sel azo est plus hygrométrique ; alors que le sel indo reprend environ 1 mol. 1/2 d'eau, le sel azo, sans repren-

dre la totalité de son eau de cristallisation, tend vers un hydrate plus riche.

Teneur en eau 0/0.	Chlorhydrate de phénosafranine $C^{15}H^{15}N^+Cl + 5H^2O$.	
	Azo.	Indo.
Après 15 minutes d'exposition à l'air.....	6,20	6,50
— 30 — — —	6,90	9,50
— 60 — — —	7,20	11,20
— 24 heures — — —	7,20	11,70
— 72 — — —	7,20	11,80

Les deux sels présentent une notable différence de solubilité dans l'eau et dans l'alcool, mais diffèrent surtout par la différence de solubilité dans les solutions de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique.

Un litre d'eau dissout à la température de 22° :

Chlorhydrate d'azophénosafranine	$5H^2O$	6gr58
Chlorhydrate d'indophénosafranine.....	$5H^2O$	5gr00

Un litre d'alcool à 90° dissout à la température de 19°5 :

Chlorhydrate d'azophénosafranine	$5H^2O$	29gr62
Chlorhydrate d'indophénosafranine	$5H^2O$	22gr10

Un litre de chlorure de sodium à 1°/o dissout à 19° :

Chlorhydrate d'azophénosafranine.....	$5H^2O$	0gr174
Chlorhydrate d'indophénosafranine.....	$5H^2O$	0gr046

Un litre de solution de chlorure de sodium à 0,5°/o dissout à 19°.

Chlorhydrate d'azophénosafranine	$5H^2O$	0gr381
Chlorhydrate d'indophénosafranine.....	$5H^2O$	0gr120

Un litre d'acide chlorhydrique renfermant 0,25°/o de HCl dissout à 19° :

Chlorhydrate d'azophénosafranine	$5H^2O$	0gr422
Chlorhydrate d'indophénosafranine	$5H^2O$	0gr170

Un litre d'acide chlorhydrique normal (HCl dans 1 litre) dissout à 19° :

Chlorhydrate d'azophénosafranine.....	$5H^2O$	0gr080
Chlorhydrate d'indophénosafranine.....	$5H^2O$	0gr004

Les deux hydrates symétriques et dissymétriques à 5 molécules d'eau se transforment très facilement en cristaux à 1 mol. 1/2 d'eau en les faisant cristalliser dans l'eau en présence d'une petite quantité de chlorure de sodium.

Chlorhydrate de phénosafranine dissymétrique à 3 mol. H^2O .

En dissolvant un des hydrates à 1 mol. 1/2 d'eau ou à 5 molécules d'eau du chlorhydrate d'azophénosafranine à la dose de 10 gr.

par litre dans une solution bouillante d'acide chlorhydrique renfermant 60 cc. d'acide de densité 1.18 par litre, on obtient par refroidissement un nouvel hydrate renfermant 3 molécules d'eau. Il se présente sous forme de petits cristaux lamelleux vert sombre presque dénués d'éclat métallique; il donne à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{18}N^4Cl + 3H^2O$.
H ² O	14,60	14,34
Cl.....	9,40	9,42

C'est ce sel que nous avons décrit dans notre précédent mémoire comme chlorhydrate d'azophénosafranine; desséché, il est également hygrométrique et reprend en une heure d'exposition à l'air 11,5 0/0 d'eau.

C'est sous cette forme qu'il est le plus facile d'isoler, le chlorhydrate azo du chlorhydrate indo. En effet, si on essaie de faire cristalliser un des hydrates déjà décrits du chlorhydrate d'indophénosafranine dans l'acide chlorhydrique à 6 0/0, il ne se dépose par refroidissement que de l'hydrate à 1 mol. 1/2 d'eau en belles lamelles mordorées possédant la solubilité et les caractères du sel obtenu par cristallisation en milieu neutre.

La façon différente dont se comportent les deux isomères dans ces conditions nous a permis d'isoler du chlorhydrate commercial les deux sels symétriques et dissymétriques.

Pour cela, nous avons dissous 10 gr. du produit commercial dans un litre de solution d'acide chlorhydrique bouillant renfermant 60 cc. d'HCl de densité, 1,18 par litre et laissé refroidir spontanément. Nous avons traité de la sorte par fractions de 10 gr., 250 gr. de phénosafranine du commerce. Les cristaux obtenus ont été recueillis sur filtre et séchés sur brique en plâtre.

On constate que les cristaux sont constitués par un mélange de petits cristaux vert sombre et de quelques grandes lamelles à reflets mordorés. Ces derniers cristaux sont très aisément séparés, grâce à leurs grandes dimensions en passant le tout à travers un tamis n° 20. On obtient ainsi environ 15 0/0 de grandes lamelles.

En soumettant ces cristaux à un essai comparatif de diazotation et à l'extraction au chloroforme, on constate qu'ils sont constitués par un mélange de chlorhydrate d'indo et d'azaphénosafranine dans lequel le chlorhydrate symétrique prédomine.

Ces cristaux recristallisés dix fois à la dose de 1 0/0 dans l'acide chlorhydrique à 6 0/0, puis recristallisés encore une fois dans l'eau, nous ont donné du chlorhydrate d'indophénosafranine à 1 mol. 1/2

d'eau pur, dont les solutions aqueuses ne cèdent plus rien au chloroforme et dont la vitesse de diazotation est identique à celle de la phénosafranine symétrique obtenue à partir de la paradiamidodiphénylamine.

Chlorhydrate de phénosafranine symétrique à 4 mol. H²O.

Si on dissout un des hydrates du chlorhydrate d'indophénosafranine dans une solution bouillante d'acide chlorhydrique renfermant 80 cc. d'HCl de densité, 1,18 par litre, non plus à la dose de 10 gr. par litre, mais à la dose de 20 gr, on obtient par refroidissement une cristallisation en petites lamelles gris d'acier d'un nouvel hydrate renfermant 4 molécules d'eau et donnant à l'analyse :

	Trouvé,	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁸ N ⁴ Cl + 3H ² O.
H ² O	18,60	18,48
Cl.....	8,82	8,99

Soumis à la dessiccation, puis abandonné à l'air, ce sel reprend une partie de son eau de cristallisation. La teneur en eau du chlorhydrate ainsi exposé à l'air après dessiccation est donnée par le tableau suivant :

Teneur en eau 0/0.			
Après 15 minutes d'exposition à l'air.....			5,80
— 30 — — —			6,20
— 60 — — —			6,90
— 72 heures — — —			6,92

Un litre d'eau en dissout à la température de 23° 8^{gr}, 70.

Un litre de solution d'acide chlorhydrique normal en dissout à 23° 0^{gr}, 178.

Sulfate d'azophénosafranine.

Ce sel se prépare aisément en dissolvant la base pure dans l'acide sulfurique étendu. On le prépare encore en chauffant du chlorhydrate de phénosafranine dissymétrique avec dix fois son poids d'acide sulfurique à 52°. Baümé au bain-marie pendant huit heures jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, on étend d'eau, chauffe à l'ébullition et laisse cristalliser.

Les cristaux obtenus sont purifiés par une seconde cristallisation

dans l'alcool à 75°. Ils se présentent sous forme de belles lamelles gris d'acier, répondant à la formule : $C^{18}H^{15}N^4 \cdot SO^4H^2 + H^2O$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{15}N^4 \cdot SO^4H^2 + H^2O$.
H ² O 0/0	5,40	4,46
SO ³ 0/0	19,43	19,85

Ce sel est très soluble dans l'eau et présente la curieuse propriété d'être très facilement transformable en chlorhydrate par l'action du chlorure de sodium ou de l'acide chlorhydrique, sur ses solutions aqueuses, lesquelles précipitent du chlorhydrate moins soluble. C'est une curieuse application des lois de Berthollet. Le sulfate d'azophénosafranine desséché n'est pas hygrométrique.

Sulfate d'indophénosafranine.

Ce sel se prépare comme l'isomère dissymétrique en partant de la base ou du chlorhydrate symétrique, il cristallise également dans l'eau et dans l'alcool en magnifiques lamelles gris d'acier différant un peu comme aspect du sulfate dissymétrique. Il renferme 2 molécules d'eau et donne à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{15}N^4 \cdot SO^4H^2 + 2H^2O$.
H ² O 0/0	8,90	8,55
SO ³ 0/0	18,55	19,00

Le sel desséché n'est pas hygrométrique.

La solubilité des deux isomères dans l'eau, l'alcool et l'acide sulfurique dilué, est exprimée par les nombres suivants :

Un litre d'eau dissout à la température de 22° :

Sulfate d'azophénosafranine	22 ^{gr} 40
Sulfate d'indophénosafranine	28 ^{gr} 40

Un litre d'alcool à 90° dissout à la température de 22° :

Sulfate d'azophénosafranine	7 ^{gr} 30
Sulfate d'indophénosafranine	8 ^{gr} 25

Un litre d'acide sulfurique normal $\left(\frac{H^2SO^4}{2} \text{ dans 1 litre }\right)$ dissout à 22° :

Sulfate d'azophénosafranine	0 ^{gr} 63
Sulfate d'indophénosafranine	0 ^{gr} 24

On remarquera que les sulfates de phénosafranines renferment une molécule d'acide pour une molécule de base, cette propriété est commune à tous les acides bibasiques.

Nitrate d'azophénosafranine.

Se prépare facilement par l'action de l'acide nitrique dilué sur la base asymétrique. Il cristallise dans l'eau en aiguilles aplaties vert sombre anhydres, renfermant une molécule d'acide nitrique pour une molécule de base ; soumis à la dessiccation, il ne change pas d'aspect et n'est pas sensiblement hygrométrique.

Nitrate d'indophénosafranine.

Se prépare par l'action de l'acide nitrique dilué sur la base symétrique. Il cristallise dans l'eau en petits cristaux bronzés entièrement différents comme aspect de ceux de son isomère azo. Soumis à la dessiccation à 120°, il ne perd qu'une trace d'eau 0,5 0/0 et devient vert ; les cristaux desséchés exposés à l'air reprennent rapidement leur aspect bronzé en reprenant 0,4 0/0 d'eau.

La solubilité des deux isomères est assez différente.

Un litre d'eau dissout à la température de 23° :

Nitrate d'azophénosafranine.....	0gr88
Nitrate d'indophénosafranine.....	0gr65

Un litre de solution d'acide nitrique renfermant 0gr5 d'acide nitrique par litre dissout à la température de 22° :

Nitrate d'azophénosafranine.....	0gr183
Nitrate d'indophénosafranine.....	0gr047

Oxalate d'azophénosafranine.

Se prépare par l'action de l'acide oxalique dilué sur la base asymétrique. Il cristallise dans l'eau en aiguilles vert sombre anhydres, renfermant une molécule d'acide oxalique pour une molécule de base. Il donne à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{14}N^4(C^2O^4H^2)$.
Acide oxalique 0/0.....	24,00	23,87

Ce sel se décompose lorsqu'on le chauffe à 120-130°.

Oxalate d'indophénosafranine.

Se prépare comme le sel azo, avec la base symétrique. Il cristallise dans l'eau en cristaux mordorés anhydres, différents comme

aspect des cristaux du sel azo et renfermant également une molécule d'acide oxalique pour une molécule de base. Il donne à l'analyse :

	Trouvé,	Calculé pour $C^{15}H^{15}N^2(C^2O^4H^2)$.
Acide oxalique 0/0.....	24,75	23,87

Il se décompose également lorsqu'on le chauffe à 120-130°.

Les deux isomères diffèrent par leur solubilité.

Un litre d'eau dissout à la température de 22° :

Oxalate d'azophénosafranine	4 ^{gr} 27
Oxalate d'indophénosafranine	3 ^{gr} 90

Un litre de solution normale d'acide oxalique dissout à 22° :

Oxalate d'azophénosafranine	0 ^{gr} 51
Oxalate d'indophénosafranine	2 ^{gr} 36

Ce mémoire termine nos recherches sur les phénosafranines isomères, leurs propriétés et leur constitution. Nous ferons connaître prochainement les méthodes qui permettent d'obtenir à volonté l'une ou l'autre de ces deux classes de colorants.

N°134. — Sur la constitution de l'hordénine ; par M. E. LÉGER.

J'ai signalé l'existence dans les touraillons d'orge, d'un alcaloïde nouveau : l'hordénine. Dans une première note, (1) j'ai fait connaître les principales propriétés de cet alcaloïde, puis j'ai décrit un certain nombre de ses dérivés.

La formule $C^{10}H^{15}NO$ fait de l'hordénine un isomère des éphédrines naturelles et des éphédrines artificielles préparées par M. Fourneau. (2). L'hordénine se distingue des premières par l'absence de pouvoir rotatoire ainsi que par sa nature de base tertiaire ; les éphédrines naturelles étant des bases secondaires. Elle ne saurait, non plus, être confondue avec les éphédrines de M. Fourneau qui sont des amino-alcools, affectant, le plus souvent, l'état liquide ; l'hordénine étant un amino-phénol cristallisé.

Poursuivant l'étude de sa constitution, j'ai soumis l'hordénine à deux ordres de réactions : 1° j'ai fait agir sur elle un certain nombre de réactifs d'oxydation ; 2° mettant en pratique la méthode d'Hofmann, j'ai cherché à en séparer l'azote sous forme de trimé-

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 285.

(2) *Journ. de Ph. et de Ch.*, t. 20, p. 481.

thylamine de façon à obtenir, en même temps, les produits de doublement qui pouvaient prendre naissance dans la même réaction.

ACTION DES OXYDANTS. — Le permanganate de potassium, en solution acide, est réduit, à froid, par le sulfate d'hordénine. Du produit de la réaction, je n'ai pu extraire que de grandes quantités d'acide oxalique. Avec le permanganate alcalin, il se forme, indépendamment de l'acide oxalique, des traces d'un acide dont la solution se colore en violet par le perchlorure de fer. Ce dernier acide se forme également, mais toujours en quantité extrêmement faible, quand on traite, à la température du B.-M. une solution de sulfate d'hordénine par l'acide chromique. L'acide azotique m'a fourni des résultats plus intéressants.

Action de l'acide azotique. — On introduit dans un ballon 6 gr. de sulfate d'hordénine avec 60^{cm3} d'acide azotique pur commercial. Quand on verse l'acide sur le sel, il y a production d'une coloration jaune et, si l'on porte le ballon sur le B.-M., il se dégage d'abondantes vapeurs nitreuses. Quand l'action s'est calmée, on chauffe le mélange à reflux pendant 2 à 3 heures; puis, la solution, colorée en jaune pâle, est évaporée à sec à la température de 100°. Si l'on reprend le résidu jaune par une petite quantité d'eau chaude, il cristallise, par refroidissement, des lamelles jaunes rectangulaires, de saveur amère, fondant à 122° (corrigé); c'est de l'acide picrique. Ce corps donne, en effet, une coloration rouge pourpre quand on chauffe sa solution avec du cyanure de potassium; de plus, son sel de potassium cristallise en aiguilles jaunes très peu solubles dans l'eau froide. L'eau-mère d'où s'est déposé l'acide picrique fournit, après concentration, une abondante cristallisation d'acide oxalique.

EMPLOI DE LA MÉTHODE D'HOFMANN. — On dissout 45 gr. d'iodométhylate d'hordénine dans 400 gr. d'eau distillée chaude; la solution est versée dans un flacon contenant l'oxyde d'argent humide provenant de 27 gr. de NO_3Ag et l'on agite pendant 5 à 10 minutes. L'oxyde d'argent brun noir se transforme aussitôt en AgI jaune, mais bientôt, par suite de réduction partielle, celui-ci prend la coloration grise du mercure divisé; en même temps, on perçoit une odeur de marée. Après deux heures de contact, pendant lesquelles on agite de temps en temps, on filtre. Le liquide est distillé au bain d'huile et l'on recueille le produit distillé dans un ballon bitubulé suivi d'un tube à 3 boules garnie HCl dilué.

Au début de l'opération, il se dégage une petite quantité d'un

gaz alcalin qui, arrivant au contact de HCl, donne lieu à la production de vapeurs blanches ; mais celles-ci cessent bientôt de se produire et c'est surtout de l'eau qui passe à la distillation.

Si l'on interrompt l'opération quand la solution est devenue sirupeuse, on obtient, par refroidissement, une abondante cristallisation en aiguilles d'un corps très alcalin qui ne peut être que le méthylhydrate d'hordénine. Si au contraire, on continue à chauffer on observe, à 120°, (température du bain d'huile) la production d'une mousse abondante qui rend impossible la poursuite de l'opération. On évite cet inconvénient en ajoutant de la pierre ponce pulvérisée au liquide sirupeux. Vers 125°-130°, un gaz alcalin commence à se dégager en abondance ; la plus grande partie de ce gaz se dissout dans l'eau condensée tout d'abord. On continue ainsi à chauffer jusqu'à ce que la température du bain d'huile atteigne 180° à 190°.

Trois produits prennent naissance dans cette réaction : 1° la triméthylamine, 2° une petite quantité d'un corps huileux, incolore, plus lourd que l'eau, à odeur aromatique agréable, entraînable par la vapeur d'eau, 3° un corps à fonction phénolique, amorphe, qui reste dans le ballon ; ces deux derniers produits seront étudiés ultérieurement.

Triméthylamine. — Le liquide distillé est agité avec de l'éther qui s'empare du produit à odeur aromatique, on sature par HCl et on concentre la solution du chlorhydrate sur le B.-M. La solution sirupeuse est traitée par la méthode de Delépine (1) qui consiste, comme l'on sait, à recevoir dans la solution commerciale d'aldéhyde formique (formol) les amines mises en liberté par KHO. La mono et la diméthylamine donnent des combinaisons avec l'aldéhyde formique tandis que la triméthylamine se dissout purement et simplement dans le réactif. Elle reprend l'état gazeux quand on met sa solution en contact avec un grand excès de potasse en morceaux.

En opérant avec 80gr. de solution saturée de chlorhydrate d'amine, j'ai pu récupérer de la solution dans le formol une quantité presque égale de solution de chlorhydrate de triméthylamine. La solution de l'amine dans le formol ne s'est pas troublée par addition de KHO, ce qui indique qu'elle ne renfermait ni mono ni diméthylamine.

La triméthylamine a été enfin caractérisée par la production de son chloroplatinate qui cristallise en octaèdres ou en cubo-octaèdres.

(1) *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 8, p. 439.

Analyse. — trouvé : Pt, 37.17 — calculé : 36.93.

Le picrate de l'amine fournie par l'hordénine forme des prismes jaunes, fusibles à 216°-218° (non corrigé) ; celui de triméthylamine fond, dans les mêmes conditions, à 216° (Delépine).

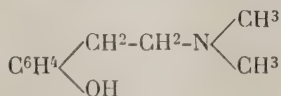
CONCLUSIONS. — La production d'acide picrique dans l'action de NO^3H sur l'hordénine nous montre que, non seulement cette base renferme un noyau benzénique, mais que son oxhydryle se trouve directement fixé sur ce noyau, en d'autres termes, que cet oxhydryle est de nature phénolique ; ce que l'on peut exprimer en disant que l'hordénine renferme le groupement $\text{C}^6\text{H}^4\text{<OH}$.

D'autre part, la production de triméthylamine dans la décomposition du méthylhydrate d'hordénine par la chaleur prouve que l'hordénine renferme deux CH^3 liés à l'azote, autrement dit, que l'hordénine est un dérivé de la diméthylamine et renferme, par conséquent, le groupement $\text{—N<CH}^3_{\text{CH}^3}$. C'est, à ma connaissance, le seul alcaloïde naturel qui, jusqu'à présent, soit dans ce cas.

Se basant sur les faits précédemment décrits, on voit que l'atome d'azote de l'hordénine ne saurait faire partie du noyau de la molécule, ce qui ferait de l'hordénine un dérivé pyridique. Dans ce cas, en effet, l'oxydation fournirait des acides pyridino-carboniques, ce que je n'ai jamais observé. L'azote de l'hordénine ne saurait pas davantage être fixé directement sur le noyau ; la base étant alors une aniline substituée. Remarquons, en effet, que si l'aniline est une base faible, les anilines substituées sont des bases encore plus faibles et que la présence de l'oxygène contribue encore à diminuer cette basicité. Or, nous savons que l'hordénine est un alcali énergique qui rougit la phthaléine du phénol et déplace, à froid, NH^3 de ses sels. Nous sommes ainsi amené à admettre que l'atome d'azote de l'hordénine doit se trouver sur une chaîne latérale, c'est-à-dire que cet atome d'azote doit être relié au noyau benzénique à l'aide d'un ou de plusieurs groupements hydrocarbonés.

Certaines expériences, non encore terminées, nous font supposer que la liaison du groupement azoté au noyau benzénique porteur de l'oxygène se fait, par l'intermédiaire d'une chaîne- $\text{CH}^2\text{—CH}^2\text{—}$

Dans cette hypothèse, la formule de l'hordénine serait :



correspondant à l'expression $\text{C}^{10}\text{N}^{13}\text{NO}$.

Supposons maintenant que les deux groupements contenus dans la formule précédente se trouvent réunis par un seul CH^2 : le second atome de carbone de la chaîne $-\text{CH}^2-\text{CH}^2-$; ne pourra être fixé que sur le noyau benzénique, sous forme de CH^3 . Dans ce cas, l'acide azotique, agissant sur l'hordénine fournirait, non pas l'acide pierique, mais un homologue de cet acide ou, tout au moins, un corps nitré dérivé du reste $\text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^3<\text{OH}$ d'un crésol. On sait, en effet, que le groupe CH^3 des crésols est respecté par NO^3H .

C'est un nouvel argument en faveur de la formule précédente, au sujet de laquelle je crois cependant prudent de faire encore quelques réserves.

N° 435. — Sur l'insolubilisation de la gélatine par la formaldéhyde ; par MM. A. L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ.

La gélatine soumise à l'action de la formaldéhyde devient comme on le sait, insoluble dans l'eau chaude, mais on ignorait jusqu'ici la composition du produit insolubilisé.

Dans la présente étude nous avons cherché à élucider les points suivants :

I. — La gélatine formolisée est elle un composé défini de gélatine et de formaldéhyde ou bien renferme-t-elle, suivant les cas, des quantités variables de formaldéhyde ou encore cette dernière agit-elle sur la gélatine sans s'y fixer mais en modifiant simplement sa composition ?

II. — Dans le cas où la gélatine formolisée serait un composé défini, ce composé renfermerait-il la fonction aldéhydique et posséderait-il les propriétés d'une véritable combinaison ou bien celles d'un simple produit d'addition ?

I

Pour déterminer si la gélatine formolisée est une combinaison définie, nous avons fait réagir la formaldéhyde sur la gélatine dans des conditions et en proportions variables que nous indiquons plus loin. Les produits de l'insolubilisation ont été analysés après avoir été débarrassés de toute trace d'aldéhyde susceptible d'être éliminée par lavage à l'eau froide (1) et les résultats des analyses ont été comparés entre eux.

La détermination de la composition centésimale de la gélatine

(1) J'usqu'à ce que l'eau ne réduise plus le nitrate d'argent ammoniacal.

formolisée ne pouvant fournir aucun renseignement sur la quantité de formaldéhyde retenue par la gélatine, nous avons reconnu la possibilité de régénérer la formaldéhyde à partir de la gélatine formolisée sans altérer ni la gélatine, ni la formaldéhyde, et nous avons pu doser cette dernière.

Décomposition de la gélatine formolisée. — Après de nombreux essais, le procédé de dissociation qui nous a donné les meilleurs résultats est la digestion à froid avec une solution renfermant environ 15 cc. d'acide chlorhydrique ordinaire pour 100 cc. d'eau.

Pour juger de la fin de la décomposition, on fait digérer comparativement avec l'eau chlorhydrique à 15 0/0 un échantillon de gélatine formolisée témoin, obtenu dans les mêmes conditions que celle dont on veut faire l'analyse et on en prélève de temps en temps des essais.

Lorsqu'une prise d'essai bien lavée, imprégnée d'eau, peut-être fondue au bain-marie, on considère la décomposition comme terminée. Ce résultat est atteint en général après un temps variant de 12 à 15 heures de contact.

La gélatine est alors lavée par décantation à l'eau distillée chaude (60°) jusqu'à élimination complète de toute trace d'acide et de formaldéhyde (Réactif de Schiff). On ramène l'eau de lavage à un volume connu (En opérant sur 20 gr. de gélatine on obtient ainsi 4 litres de solution). puis on dose la formaldéhyde contenue dans cette solution.

Dosage de la formaldéhyde. — Avant de doser la formaldéhyde dans les liquides provenant de la décomposition par l'acide chlorhydrique de la gélatine formolisée, nous avons préparé une solution renfermant des proportions connues d'acide chlorhydrique et de formaldéhyde comparables à celles que contiennent les liquides à analyser et nous avons dosé la formaldéhyde par les principaux procédés connus. La méthode qui nous a donné les résultats les plus précis pour d'aussi petites proportions de formaldéhyde est celle qui est basée sur la détermination de la quantité de soude titrée qu'il faut ajouter à la solution de formaldéhyde additionnée d'un excès de sulfite de soude et d'une goutte de phénolphtaléine pour obtenir la recoloration de la phénolphtaléine (1). Dans un

...

(1) SEYEWETZ et GIBELLO, *Bul. Soc. Chim.*, t. 31, p. 420, 691. — Dans le procédé habituel la liqueur renfermant la formaldéhyde à titrer, additionnée de sulfite de soude est alcaline à la phénolphtaléine et on ajoute de l'acide titré jusqu'à décoloration de la phénolphtaléine. Dans le cas qui nous occupe la liqueur est acide car elle renferme de l'acide chlorhydrique outre la formaldéhyde.

essai témoin exempt de formaldéhyde, renfermant le même poids d'acide chlorhydrique que dans la solution précédente à titrer, et additionnée de la même quantité de sulfite de soude, on détermine le volume de soude titrée correspondant à l'acide chlorhydrique. On déduit la quantité de formaldéhyde de la différence entre les nombres obtenus avec et sans la formaldéhyde.

En appliquant cette méthode à une solution chlorhydrique de formaldéhyde renfermant 0^{gr},58 de CH²O par litre, on a trouvé 0^{gr},5.

Composition de la gélatine formolisée.

Nous avons déterminé la quantité maxima de formaldéhyde qui peut se fixer sur la gélatine quand on en produit l'insolubilisation dans les conditions suivantes :

- A. — Insolubilisation de la gélatine sèche par une sol. de formaldéhyde
 B. — — — — — par la formaldéhyde gazeuse
 C. — — — — — d'une sol. de gélatine par une sol. de formaldéhyde

A. — Dans le premier mode d'insolubilisation, nous avons examiné l'influence de la durée du contact, de la concentration et de la température de la solution de formaldéhyde.

1° *Influence de la durée du contact.* — On a plongé la gélatine en feuilles dans des solutions à 10 0/0 de formaldéhyde commerciale maintenues à la température ordinaire pendant des temps croissants, depuis 30 minutes jusqu'à 5 jours.

Au sortir de la solution, la gélatine est lavée à l'eau courante jusqu'à élimination de toute trace de formaldéhyde, puis elle est essorée et décomposée par l'acide chlorhydrique à 15 0/0 pour être analysée comme nous l'avons indiqué plus haut.

Voici les résultats des analyses.

Durée de contact dans la sol. à 10 0/0 de formaldéhyde commerciale.	Quantité de formaldéhyde renfermée dans 100 gr. de gélatine sèche.				
	Analyses :				
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
30 minutes.....	3,6	3,4			
12 heures.....	4,5	4,8	4,1	4,6	4,08
5 jours	4,32	4	4,32		

2° *Influence de la concentration.* — Nous avons immergé pendant le même temps (12 heures) des poids égaux (20 gr.) de gélatine sèche en feuilles, dans les mêmes volume (1 litre) de solutions de formaldéhyde dont la concentration variait de 1 0/0 à 30 0/0.

Au sortir des solutions, les gélatines ont été lavées jusqu'à élimination de toute trace de formaldéhyde puis décomposées et analysées.

Les résultats de ces essais sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Concentration de la solution de formaldéhyde.	Quantité de formaldéhyde renfermée dans 100 gr. de gélatine sèche. Analyses :				
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
1 0/0 de formal. com ^{le} .	3,36	3,6	2,88	2,4	
5 0/0 — —	3,6	2,88	3,12	2,6	
10 0/0 — —	4,5	4,8	4,1	4,6	4,08
20 0/0 — —	3,84	4,08			
30 0/0 — —	3,32	4,56			

3° *Influence de la température.* — Nous avons fait agir un même volume d'une solution à 10 0/0 de formaldéhyde commerciale sur des poids égaux de gélatine sèche à des températures variant de 17° à 50°.

Le dosage de la formaldéhyde dans la gélatine ainsi insolubilisée a donné les résultats suivants :

Température de la solution de formaldéhyde à 16 0/0.	Quantité de formaldéhyde contenue dans 100 gr. de gélatine sèche.
17°.....	4,4
30°.....	2,8
50°.....	3,48

B. — Pour étudier l'insolubilisation de la gélatine par la formaldéhyde gazeuse, nous avons fait passer sur des feuilles minces de gélatine placées dans un flacon, un rapide courant d'air barbottant dans une solution saturée de formaldéhyde de façon à humidifier légèrement la formaldéhyde gazeuse entraînée.

On a soumis la gélatine à cette action pendant des temps variables, 3 heures et 10 heures, puis on l'a exposée plusieurs heures à l'air pour éliminer la formaldéhyde en excès. On a dosé ensuite la formaldéhyde dans les produits obtenus, après avoir enlevé toute trace de formol non absorbé par des lavages convenables comme précédemment.

Voici les résultats obtenus.

Durée de contact de la gélatine et du formol gazeux.	Quantité de formaldéhyde renfermée dans 100 gr. de gélatine. Analyses :		
	N° 1	N° 2	N° 3
3 heures.....	0,96	0,96	
10 heures.....	3,6	3,6	3,12

C. — Nous avons également étudié l'insolubilisation des solutions de gélatine par la formaldéhyde dissoute, en opérant sur des solutions de gélatine assez étendues pour pouvoir titrer directement après addition de la formaldéhyde, l'excès de ce corps non absorbé, sans avoir à craindre la solidification de la gélatine formolisée.

Le titrage a été fait directement par l'acide sulfurique normal après addition de sulfite de soude, sur des solutions de gélatine à 2 1/2 0/0 additionnés de quantités croissantes de formaldéhyde.

Les résultats de ces essais sont indiqués ci-dessous :

Volume de sol. de formaldéhyde à 4,5 0/0 ajoutés dans 100 ^{cc} de gélatine à 2 1/2 0/0.....	0 ^{cc} ,5	1 ^{cc}	2 ^{cc}	5 ^{cc}	10 ^{cc}	15 ^{cc}	20 ^{cc}
Quantité de CH ² O fixée par 100 ^{gr} de gélatine dissoute	1) 1,58 1,48 1,4 1,8 1,6 2,8 1,56 2) 1,7						

Au delà de 20 cc. de solution de formaldéhyde, le mélange se prend en gelée et les titrages deviennent impossibles.

On ne peut étudier l'influence de la concentration de la solution de gélatine sur la fixation de la formaldéhyde, car au delà de 2 1/2 0/0 les solutions de gélatine se prennent en gelée très peu de temps après les avoir additionnées de formaldéhyde ce qui empêche de faire le titrage.

Si l'on essaie de produire l'insolubilisation en ajoutant la formaldéhyde dans une solution de gélatine, on constate qu'on peut obtenir ce résultat avec une très faible quantité de formol bien inférieure à celle qui correspondrait à la quantité maxima que peut fixer la gélatine sèche.

Nous avons trouvé, en effet, qu'on ajoutant 30 cc. de formaldéhyde à 2 0/0 (5 0/0 formaldéhyde commerciale à 40 0/0) dans une solution de gélatine dans l'eau chaude, la gelée obtenue par refroidissement ne se redissout plus dans l'eau chaude.

Les quantités ainsi employées correspondent à environ 0^{gr},8 de formaldéhyde pour 100 gr. de gélatine.

Il s'agit sans doute dans ce cas d'un mélange de gélatine et de gélatine formolisée, cette dernière emprisonnant la première et l'empêchant de se dissoudre, car en prolongeant l'action de l'eau chaude on constate qu'une partie du mélange se dissout.

II

Nous avons recherché comment la formaldéhyde se fixe sur la gélatine. Se forme-t-il un simple composé d'addition ou une véri-

table combinaison stable. Le groupe CHO subsiste-t-il, ou bien la fixation a-t-elle lieu par ce groupement comme dans la plupart des combinaisons habituelles qui prennent naissance à partir de la formaldéhyde.

Pour élucider ce point, nous avons cherché à caractériser la fonction aldéhyde dans les diverses gélatines insolubilisées au moyen du réactif de Schiff ainsi que par le nitrate d'argent ammoniacal. Nous nous sommes assurés préalablement, que la gélatine n'abandonne plus trace d'aldéhyde décelable par les réactifs après un lavage prolongé. Ces réactions effectuées comparativement avec la gélatine ordinaire, n'ont pas donné de différence suffisamment marquée avec la gélatine formolisée pour permettre de conclure à la présence du groupement CHO.

Nous avons également examiné si des corps voisins de la formaldéhyde, mais ne renfermant pas le groupe CHO, tels que la combinaison bisulfite, l'hexaméthylène tétramine, peuvent insolubiliser la gélatine. Le premier de ces composés ne nous a donné d'insolubilisation dans aucun cas. Par contre l'hexaméthylène tétramine a agi faiblement, mais seulement en solution concentrée après 5 jours avec une solution à 50 0/0, et après 7 jours seulement avec une solution à 25 0/0. Au dessous de cette concentration l'insolubilisation ne se produit pas.

En raison de la lenteur de cette insolubilisation et de la nécessité pour la produire d'employer des solutions très concentrées, on peut supposer qu'elle est due à des traces de formaldéhyde que retient l'hexaméthylène tétramine. Du reste, la solution d'hexaméthylène tétramine colore légèrement le réactif de Schiff.

En outre, une solution très diluée de formaldéhyde pure renfermant seulement 0^{sr},05 0/0 de CH_2O insolubilise la gélatine au bout de 6 jours environ.

Stabilité à la chaleur, de la gélatine formolisée. — Nous avons examiné si la gélatine formolisée présente la stabilité d'une véritable combinaison lorsqu'on la chauffe à température modérée ou bien si elle abandonne facilement sa formaldéhyde par la chaleur.

A. — *Action de l'eau bouillante.* — 20 gr. de gélatine ont été immergés pendant 12 heures à 17° dans 1 litre de formol à 10 0/0, puis lavés sous un courant d'eau froide jusqu'à ce qu'on ne décele plus trace d'aldéhyde dans les eaux de lavage. (Réactif de Schiff.).

La gélatine ainsi obtenue résiste à l'action de l'eau bouillante.

Si l'on maintient cette ébullition pendant quelques minutes on peut déceler dans l'eau de lavage des quantités notables de formaldéhyde.

En renouvelant le traitement à l'eau bouillante on constate qu'il s'élimine encore de la formaldéhyde après 7 lavages, dont l'ensemble constitue environ 3 litres de liquide : la gélatine se dissout alors totalement dans l'eau chaude, et se prend en gelée par refroidissement.

En titrant la formaldéhyde contenue dans la totalité des eaux de lavage, nous avons trouvé en moyenne 2^{gr}.5 de formaldéhyde pour 100 gr. de gélatine.

B. — *Action de la chaleur sèche.* — 20 grammes de gélatine formolisée comme dans l'expérience précédente, ont été déshydratés par l'alcool après lavage complet ; puis séchés à l'étuve à 50°-60°.

La gélatine ainsi obtenue n'a pas l'odeur de formaldéhyde et résiste à l'action de l'eau bouillante.

Nous avons dosé la formaldéhyde dans la gélatine formolisée initiale, puis dans cette même gélatine chauffée à 110° pendant des temps variant de 3 heures à 48 heures.

Voici les résultats de ces dosages.

N ^{os} des essais.	Nature des essais.	Quantité de formaldéhyde dans 100 gr. de gélatine sèche.
1	Gélatine formolisée initiale	4,4
2	— chauffée 3 h. à 110°	3,3
3	— 12 h. —	2,88
4	— 24 h. —	1,8
5	— 48 h. —	1,8

L'essai n° 5 était coloré en jaune clair.

Conclusions.

L'étude précédente permet de tirer les conclusions suivantes :

1° La gélatine plongée dans des solutions de formaldéhyde fixe, suivant les conditions de l'opération, des quantités variables de formaldéhyde. La quantité maxima qu'elle peut fixer est comprise entre 4 gr. et 4^{gr}.8 de CH²O pour 100 gr. de gélatine sèche ce qui permet de considérer la gélatine comme un composé défini.

2° La rapidité d'absorption de la formaldéhyde croît avec la concentration des solutions de formaldéhyde jusqu'à la teneur de 10 0/0. Elle n'augmente pas sensiblement avec la température de ces solutions.

3° La formaldéhyde en vapeurs est absorbée beaucoup plus lentement qu'en solution aqueuse par la gélatine, mais la quantité maxima absorbée dans les deux cas est sensiblement la même.

4° L'eau chaude décompose lentement la gélatine formolisée et permet par des traitements répétés de solubiliser complètement la gélatine.

5° La chaleur sèche dégage peu à peu vers 110°, la formaldéhyde de la gélatine formolisée. L'acide chlorhydrique à 15 0/0 en sépare, à froid sans altération, la gélatine et la formaldéhyde.

6° La gélatine formolisée paraît être un composé d'addition défini plutôt qu'une véritable combinaison.

**N° 136. — Étude sur la recherche des fraudes des Vins ,
par M. G. HALPHEN.**

Depuis que le vigneron, modifiant les antiques procédés, a changé à la fois la culture et la situation du terrain de culture de la vigne, on a vu apparaître sur les marchés, sous le nom de vins, des produits qui, en raison même des conditions dans lesquelles ils avaient été obtenus, se rapprochaient plus des vins mouillés que des vins naturels.

Ces liquides déjà suspects présentaient en outre fréquemment une particularité frappante qui aurait pu donner lieu à des confusions regrettables.

Ils renfermaient souvent de l'acide tartrique libre en quantité supérieure à un gramme. Or, comme l'acide tartrique a parfois été employé pour relever la somme *alcool-acide* des vins mouillés, les analystes se sont trouvés mal à l'aise, pour formuler leurs conclusions.

Bien que l'analyse chimique ait révélé des différences considérables dans la composition des vins préparés avec des raisins d'origine et de nature variées, une étude approfondie de leurs éléments constitutifs a permis de dégager un lien de proportionnalité entre les différents matériaux constitutifs, et de formuler des règles qui ont pu, tout au moins dans un grand nombre de cas, faire reconnaître les produits adultérés.

La connaissance complète des différents matériaux que renferme le vin est loin d'être définitive, et le dosage de certains d'entre eux est à l'heure actuelle ou si lent ou si indécis, qu'on n'a pu entreprendre, à leur égard, assez de déterminations pour qu'il soit permis de chercher à en coordonner les résultats, et force est de se limiter aux éléments qui ont fait l'objet de dosages courants par

des procédés donnant des résultats toujours comparables à eux-mêmes.

C'est donc sur l'alcool, l'extrait sec, l'extrait dans le vide, l'acidité totale et volatile, le tartre, l'acide tartrique, la glycérine et la potasse totale que l'attention des analystes s'est particulièrement portée.

Il en est résulté un certain nombre de notions pratiques sur le rapport de l'alcool à l'extrait, sur la somme de l'alcool et de l'acidité, sur le rapport de la glycérine à l'alcool, sur celui des cendres à l'extrait sec et de l'acide tartrique total à la potasse.

Il n'y a pas lieu d'envisager ici le cas où l'expert se trouve en présence d'un produit d'origine déterminée et dont un type, en nature, peut être obtenu, car alors il suffit d'opérer l'analyse comparative et de confronter les résultats obtenus pour décider non seulement du degré de pureté, mais aussi de l'importance de la falsification.

Le problème devient plus malaisé quand on se trouve en présence de vins dont la nature est inconnue. Examinons comment la principale de ces fraudes peut être constatée.

a) La quantité de substances minérales apportées par l'eau ne modifie pas suffisamment la constitution des cendres du vin pour témoigner de la fraude. Toutefois, elle introduit souvent des nitrates qui peuvent être aisément reconnus et dont la présence fait habituellement défaut dans les vins purs.

b) Le mouillage ayant pour effet de diluer purement et simplement les matériaux du vin, en augmentant la richesse en eau, diminue la proportion centésimale des matériaux constitutifs, mais ne change en rien leurs rapports.

La présence si caractéristique des nitrates ne peut pas être utilement invoquée dans tous les cas, parce que les manipulations supportées par le vin, et en particulier le lavage des vaisseaux vinaïres, peuvent introduire des nitrates, en faible proportion, il est vrai, mais dont l'origine n'est pas frauduleuse. Toutefois, si on connaît la nature de l'eau présumée employée par le fraudeur, un dosage de l'azote nitrique pourra permettre, par comparaison avec la teneur en nitrate de l'eau supposée ajoutée, de voir si elle est assez importante pour correspondre à une addition notable d'eau, mais le renseignement ainsi obtenu ne peut évidemment être considéré que comme une indication et ne mène pas toujours à une conclusion formelle.

D'autre part, comme la teneur des vins en eau varie à la fois

avec le degré alcoolique et l'extrait sec, l'estimation de l'eau ne peut conduire à aucune conclusion.

Cette eau ayant un simple rôle diluant, il est clair que le rapport constaté entre les différents matériaux d'un vin naturel seront respectés après le mouillage, puisque tous auront été dilués dans la même proportion.

Toutefois, une intéressante constatation a été faite : le rapport du poids de l'alcool à celui de l'extrait sec est plus fort dans les vins alcooliques que dans les petits vins ; et comme la dilution ne le modifie pas, un vin généreux mouillé possède un rapport alcool-extrait élevé.

Les considérations précédentes font comprendre pourquoi M. A. Gautier, qui a le plus contribué à combattre utilement la fraude du mouillage, a été amené à considérer non pas un rapport, mais une somme ; cette inspiration était d'autant plus heureuse que, comme l'a montré son auteur, l'acidité des vins est, en général, d'autant plus élevée, que leur titre alcoolique est plus faible, ce qui tend à donner non pas une somme alcool-acide identique pour tous les vins, mais variables entre certaines limites pour les vins naturels.

Par le mouillage, ceux-ci voient diminuer à la fois leur alcool et leur acidité, par suite, la somme de ces deux éléments se trouvant très amoindrie décèle la fraude.

Pourtant, les quelques exceptions à la règle *alcool-acide*, signalées par M. A. Gautier, se sont retrouvées sur des produits qui, en réalité, n'étaient pas des vins au sens vrai du mot, mais des vins en quelque sorte mouillés dans la vigne.

Quoique de constitution anormale, ces produits étaient cependant naturels, et si l'expert avait le droit de les signaler comme anormaux et non susceptibles d'être considérés comme vin, il aurait commis une erreur regrettable en les qualifiant fraudés par mouillage.

Aussi, des vins naturels normaux ont pu être assez fortement mouillés sans que les experts aient osé conclure, en justice, à la fraude.

Les vins d'Algérie mal préparés, fort riches en acidité fixe et volatile, se sont très bien prêtés à ce genre de fraude, mais l'auteur de la règle *alcool-acide*, en présence de ces nouveaux faits, a fait remarquer que, pour la détermination de la somme alcool-acide, il était indispensable de ne pas tenir compte de l'acidité provenant ou d'une mauvaise vinification, ou d'une conservation défectueuse du vin, acidité qui, fort heureusement, se distingue

de celle des vins sains, parce qu'elle est surtout formée d'acides volatils dont le départ peut être effectué, sinon rigoureusement, au moins approximativement et par des procédés donnant toujours des résultats comparables. Convaincu de l'excellence du principe qui avait guidé M. A. Gautier, j'ai cherché s'il ne serait pas possible d'en faire état pour apprécier ces vins anormaux et, en examinant d'assez près les valeurs de l'alcool et de l'acide, j'ai constaté que dans les vins normaux, le rapport de l'acide à l'alcool augmentait au fur et à mesure que le degré alcoolique du vin examiné diminuait. La valeur de ce rapport, bien que ne représentant pas une constante pour un titre alcoolique déterminé, se trouve fréquemment assez voisin d'un nombre moyen. On peut attribuer, au moins en partie, les oscillations observées, d'une part à la nature du cépage et à la maturation du raisin, de l'autre aux procédés et conditions de vinification et de conservation des vins; ces derniers peuvent modifier l'acidité tant par le méchage que par l'acétification, ce qui impliquerait, pour de nouvelles études, la séparation des différents acides et aussi le dosage de la glycérine qui est un témoin de la marche des fermentations. Il n'a malheureusement pas été possible, en utilisant les documents publiés, de tenir compte de l'influence de ces différents facteurs.

Pour l'établissement du rapport alcool-acide, nous avons, chaque fois que cela a été possible, pris comme acidité, l'acidité fixe augmentée de 0,7 correspondant à l'acidité volatile usuelle c'est-à-dire que j'ai admis le nombre indiqué par M. A. Gautier.

Les premiers calculs effectués sur les moyennes des vins de toutes les régions de la France et de la plupart des pays étrangers, représentant environ 5.400 vins, analyses effectuées par le Laboratoire municipal de Paris (1), ont établi que le rapport $\frac{\text{Acide}}{\text{Alcool}}$ qui mesure en réalité l'acidité par degré alcoolique, diminue, d'une façon à peu près régulière au fur et à mesure que le titre alcoolique du vin augmente, et les mêmes observations ont été faites pour les vins du département de la Gironde, pour ceux de l'Hérault, du Beaujolais-Mâconnais, ainsi que pour les vins Algériens et Tunisiens.

Mais les valeurs calculées pour chaque degré alcoolique ayant montré, à côté d'un noyau de nombres concordants, des écarts assez importants, tantôt en plus, tantôt en moins, nous avons dû,

(1) *Encyclopédie chimique*, FREMY. — *Analyses des matières alimentaires*. Article Vin, par M. SANGLÉ-FERRIÈRE.

pour les comparer utilement, choisir entre 2 façons de faire : ou bien calculer la moyenne des nombres obtenus, ou bien ne faire état que des minima. Le premier moyen présentait l'avantage de serrer de plus près la vérité que le second qui, par contre, pouvait fournir une indication pour caractériser le mouillage. C'est pourquoi nous l'avons adopté. Pour l'établissement de la courbe qui suit, nous avons réuni l'un à l'autre les points minima. Ce sont donc des courbes de *valeur minima* que nous présentons ici. Elles se rapportent aux vins rouges seulement et ont été établies :

1° Avec les moyennes publiées par le Laboratoire municipal de Paris (1), 5.400 vins environ.

2° Avec 365 analyses de vins de la Gironde (Médoc Graves ; Médoc Palus ; Sud de Bordeaux Graves ; Environs du Sud de Bordeaux-Palus ; Saint-Emilionnais, Côtes-Pommerol et Sables Saint-Emilion ; Fronsadais, Cabzadais et Blayais-Côtes ; Entre Deux-Mers Palus (2), récolte de 1887.

3° Avec 103 vins de l'Hérault (3), (récolte de 1896).

4° Avec 53 vins du Beaujolais-Mâconnais (récolte 1904), comprenant 4 catégories de vins d'exposition dont la valeur variait de 100 fr. et au-dessus, 75 à 90 fr., 60 à 70 fr., 55 fr. et au-dessous, la pièce nue.

5° De 25 petits aramons à physionomies *toutes spéciales* et dont les analyses, qui m'ont été obligeamment communiquées par mon collègue et ami M. X. Rocques, sont relatées plus loin.

6° De 6 vins, plaine du Midi de la France (4).

7° De 30 vins d'Algérie et de Tunisie dont les analyses sont dues à M. X. Rocques, à M. Sarthou (5), et à M. Blarez (6).

8° De 11 moyennes d'analyses de vins de la Loire-Inférieure au sujet desquels on n'a pu nous fournir aucune garantie de pureté, soit au total :

4.500 moyennes de vins de toute provenance ;

582 vins authentiques ;

11 moyennes douteuses de vins de la Loire-Inférieure.

(1) *Loc. cit.*

(2) *Analyse chimique des vins rouges du département de la Gironde*, par MM. GAYON, BLAREZ, DUBOURG ; Paris, Imprimerie Nationale, M DCCCLXXXVIII

(3) *Analyse chimique des vins de l'Hérault* par M. L. Roos ; Montpellier, Imprimerie Grollier, 1897.

(4) HUBERT, *Progrès agricole et viticole*, 7 janvier 1906.

(5) SARTHOU, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1901, t. 2, p. 551.

(6) BLAREZ, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1894, p. 287.

Les données qu'on trouvera plus loin fournissent les éléments de calcul du rapport $\frac{\text{Acide}}{\text{Alcool}}$ et les résultats obtenus. Ils relatent les compositions des vins dont les analyses n'ont pas été publiées et qu'on nous a adressées en communication personnelle, aussi bien que la composition de ceux d'entre eux qui, en raison de leurs caractères spéciaux (petits aramons de M. Rocques, vins mannités de M. Blarez) sont particulièrement dignes d'attirer l'attention des analystes.

ANALYSES DES VINS ROUGES DE LA GIRONDE

Récolte de 1887

ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool	ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
degrés	gr.		degrés	gr.	
<i>Médoc (Graves)</i>					
12.0	4.04	0.336	11.2	5.58	0.498
11.0	4.80	0.436	12.0	4.86	0.405
11.4	3.53	0.311	12.3	5.85	0.475
12.2	3.59	0.294	12.0	3.47	0.289
11.0	5.12	0.465	11.7	4.70	0.401
11.5	4.20	0.365	12.3	5.26	0.427
11.0	4.96	0.450	12.0	4.95	0.412
11.2	4.40	0.392	11.5	4.85	0.421
10.7	3.73	0.350	12.3	3.53	0.287
10.7	5.43	0.507	11.5	4.44	0.386
11.3	3.74	0.331	11.7	5.35	0.437
10.5	4.24	0.403	11.0	3.82	0.347
11.7	4.75	0.406	11.3	4.70	0.416
10.5	3.96	0.377	10.8	3.99	0.369
12.5	3.66	0.292	11.5	4.62	0.401
12.2	3.66	0.300	12.3	4.50	0.365
11.2	5. »	0.446	12.5	3.79	0.303
11.8	4.20	0.356	12.3	3.83	0.311
11.2	4.05	0.361	11.8	3.75	0.318
11.0	5.50	0.500	11.5	3.66	0.318
12.0	3.70	0.308	11.5	5.03	0.437
12.3	4.42	0.359	12.0	4.80	0.400
12.5	4.10	0.328	12.7	4.75	0.374
12.0	4.04	0.336	11.3	5.57	0.493
12.7	4.90	0.385	11.3	5.33	0.471
10.6	4.59	0.433	11.7	3.70	0.316
12.7	4.35	0.342	11.8	4.74	0.401
12.5	4. »	0.320	12.3	4.60	0.374
12.2	4.55	0.373	11.5	4.22	0.367
12.7	3.85	0.303	12.2	5.20	0.426
12.2	3.58	0.293	12.0	4.24	0.353
12.9	4.48	0.347	11.5	4.19	0.364
12.5	4.45	0.356	11.3	6.20	0.548
12.9	5. »	0.387	10.8	4.83	0.447
13.2	4.13	0.312	10.6	5.90	0.556
12.5	4.40	0.382	10.8	4.70	0.435
12.8	4.57	0.357	11.6	4.40	0.379
12.5	4.18	0.334	11.7	4.25	0.363
12.5	5.40	0.432	10.8	4.38	0.405
12.1	4.10	0.338	11.7	4.70	0.401
12.5	3.57	0.288	11.5	4.60	0.400
11.5	4.21	0.366	11.5	4.98	0.433
12.2	3.84	0.314	10.3	5.60	0.543
12.5	4.10	0.328	11.5	4.60	0.400
12.5	4.13	0.330	11.3	4.35	0.385
12.0	4.75	0.395	10.5	3.65	0.347
12.7	4.50	0.354	11.0	5.40	0.491
12.5	5.52	0.441	11.3	5.20	0.460
12.5	4.86	0.388	11.5	4.59	0.400
11.8	3.87	0.328	11.0	4.80	0.436
11.5	3.87	0.336	11.2	4.60	0.410
12.0	4.20	0.350	11.3	4.82	0.426
12.5	4.06	0.324	11.5	3.84	0.334
12.0	3.96	0.330	11.3	4.13	0.365
11.5	3.76	0.327	11.8	4.50	0.381
12.0	3.87	0.322	10.8	6.32	0.585
11.5	3.54	0.307	11.0	5.65	0.513
12.3	4.01	0.328	10.5	4.30	0.409
12.5	4.15	0.332	10.8	4.02	0.372
12.0	4.72	0.393	10.8	4.29	0.397
12.0	4.98	0.445	12.0	4.40	0.366
10.5	5.15	0.490	11.0	4.37	0.397
12.2	3.93	0.322	10.5	4.75	0.452
			11.5	6.16	0.355

ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool	ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
degrés	gr.		degrés	gr.	
<i>Médoc (Palus)</i>			<i>Saint-Emilionnais (Côtes)</i>		
11.6	3.72	0.320	12.2	3.37	0.276
11.7	4.18	0.337	13.0	3.97	0.305
10.5	3.94	0.375	12.0	3.89	0.324
11.5	3.90	0.339	12.8	4.04	0.316
11.2	4.08	0.364	12.5	4.65	0.372
<i>Sud de Bordeaux (Graves)</i>			11.2	3.93	0.350
11.7	3.92	0.335	12.8	4.29	0.335
11.0	4.08	0.371	10.7	4.45	0.415
10.5	4.60	0.438	11.7	3.96	0.338
10.2	5.15	0.505	12.4	4.39	0.354
11.5	4.66	0.405	12.3	4.12	0.335
10.0	5.70	0.570	10.6	4.09	0.386
11.9	4.77	0.400	11.5	3.74	0.325
12.6	3.90	0.310	13.0	4.82	0.371
12.7	3.60	0.283	12.7	4.87	0.383
12.2	4.68	0.383	12.7	4.82	0.380
11.5	4.40	0.382	11.8	3.74	0.317
12.0	5.22	0.435	12.5	4.20	0.336
11.6	4.90	0.422	12.3	5.48	0.445
11.0	5.50	0.500	10.8	3.94	0.365
12.5	4.08	0.326	10.0	3.90	0.390
12.2	6.25	0.512	12.2	4.25	0.348
11.3	5.34	0.472	10.5	4.39	0.418
10.5	4.37	0.416	11.5	3.93	0.342
10.7	4.66	0.435	12.2	4.75	0.389
12.9	4.56	0.353	11.7	4.11	0.351
12.2	4.30	0.352	<i>Pommerol et Sables St-Emilion</i>		
12.0	5.96	0.496	11.5	4.16	0.362
12.2	5.61	0.460	11.7	3.61	0.308
12.5	3.80	0.304	10.5	3.35	0.319
12.0	3.52	0.293	12.1	4.20	0.347
11.5	4. »	0.317	11.5	3.57	0.310
13.0	4. »	0.307	11.3	4.15	0.367
11.5	3.74	0.325	<i>Fronsadais, Cubzadais et Blayais</i>		
12.0	3.70	0.308	<i>(Côtes)</i>		
10.8	4.10	0.379	12.7	3.30	0.260
12.1	4.05	0.334	12.0	4.69	0.390
12.8	3.20	0.250	12.2	4.82	0.395
12.0	4.35	0.362	11.9	4.39	0.369
10.4	4.20	0.403	12.5	4.09	0.327
11.5	4.90	0.426	12.0	4.13	0.344
11.0	4.13	0.375	11.0	3.96	0.360
11.7	5.70	0.487	11.2	4.72	0.421
11.5	6.60	0.574	12.3	5.26	0.427
11.3	5.31	0.470	11.3	5.41	0.478
12.2	5.46	0.447	11.4	4.58	0.411
10.5	4.20	0.400	12.8	5.35	0.418
12.3	4.85	0.394	12.2	4.82	0.395
12.0	3.46	0.288	10.0	4.35	0.435
<i>Environs et Sud de Bordeaux</i>			11.7	3.95	0.337
<i>(Palus)</i>			12.3	3.82	0.310
12.2	4.98	0.408	11.7	4.55	0.389
10.7	5.75	0.537	10.3	4.22	0.410
12.2	5.43	0.445	12.0	6.01	0.501
11.0	4.48	0.407	12.8	5.01	0.391
11.8	6.46	0.547	12.2	5.64	0.462
10.6	4.29	0.405	12.2	5.45	0.446
11.5	4.20	0.365	11.8	5.94	0.503
11.8	5.12	0.434	11.2	3.30	0.294
11.7	4.92	0.420	11.5	3.40	0.296
10.7	4.15	0.388	12.3	3.30	0.268
			12.2	3.24	0.265
			12.5	3.87	0.310

ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool	ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
<i>Fronsadais et environs de Libourne (Palus)</i>			degrés	gr.	
11.6	4. »	0.311	12.2	4.30	0.352
12.0	4.96	0.413	10.5	5.54	0.527
10.4	4.13	0.397	11.0	5.62	0.511
10.6	4.27	0.403	10.0	4.96	0.496
11.2	3.67	0.327	12.3	4.70	0.382
10.7	4.02	0.375	11.0	4.43	0.404
10.7	4.39	0.410	10.9	4.13	0.379
11.9	4.39	0.368	11.1	5.60	0.504
10.2	4.31	0.422	11.8	4.83	0.411
11.3	4. »	0.354	12.3	3.53	0.287
11.2	4.29	0.383	10.9	6.81	0.625
12.0	5.59	0.466	11.0	5.80	0.527
12.3	4.15	0.337	9.9	6.81	0.687
11.0	4.73	0.432	12.0	5.48	0.456
11.0	3.88	0.352	11.1	6.13	0.554
10.7	4.13	0.386	12.5	3.84	0.307
11.5	5.77	0.502	12.2	5.55	0.455
10.4	3.84	0.369	11.0	6.42	0.583
12.0	4.90	0.408	12.0	3.88	0.323
9.3	5.32	0.572	11.3	4.80	0.424
11.2	5.69	0.508	11.5	6.73	0.585
12.4	3.32	0.267	11.5	4.56	0.396
12.0	3.32	0.276	10.5	4.97	0.473
11.5	3.56	0.309	10.5	5.04	0.480
<i>Entre Deux-Mers (Côtes)</i>			13.5	4.12	0.305
10.8	4.30	0.398	11.0	4.40	0.400
10.2	5.25	0.514	11.5	4.45	0.387
11.7	4.47	0.382	10.6	3.50	0.330
11.0	6.80	0.618	10.5	3.66	0.348
11.0	5.12	0.465	10.0	4.96	0.496
11.5	5.30	0.461	10.2	5.22	0.511
12.0	5.39	0.449	10.5	4.54	0.432
11.5	4.08	0.355	10.5	4.20	0.400
11.0	4.20	0.382	10.5	5.74	0.546
11.2	6.50	0.580	11.0	3.54	0.322
12.0	4.11	0.342	10.8	5.95	0.550
11.3	4.30	0.380	9.3	5.84	0.627
10.9	5.40	0.495	10.5	3.96	0.377
11.2	5.40	0.482	10.2	3.96	0.388
11.0	5.73	0.521	11.5	3.65	0.317
11.3	3.85	0.340	12.6	4.69	0.372
11.3	4.25	0.376	<i>Entre Deux-Mers (Palus)</i>		
12.3	4.90	0.398	11.6	4.23	0.364
10.8	4.85	0.449	10.9	4.50	0.412
12.2	6.10	0.500	11.5	5.77	0.501
10.2	4.18	0.410	10.3	5.10	0.495
12.2	4.80	0.393	10.3	4.53	0.440
12.0	4.45	0.371	11.0	6.70	0.610
11.5	4.28	0.372	11.6	4.50	0.388
11.0	4.63	0.421	11.3	4.82	0.426
11.2	4.75	0.424	10.5	4.23	0.403
11.2	4.45	0.397	11.0	4.40	0.400
10.8	6.26	0.579	10.6	5. »	0.471
10.8	4.29	0.397	11.0	6.23	0.566
10.9	4.75	0.436	10.2	4.64	0.455
10.0	4.90	0.490	11.8	6. »	0.508
10.7	4.60	0.430	11.4	5.80	0.508
11.8	5.70	0.483	10.4	6.20	0.596
11.2	4.15	0.370	10.5	4.27	0.406
10.5	3.59	0.342	10.5	5.54	0.527
10.2	5.80	0.568	12.7	4.05	0.318
11.1	5.20	0.468	10.6	4.80	0.453
			11.0	3.64	0.330
			10.7	4.50	0.420
			12.0	4.77	0.397
			11.0	6.23	0.566

ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool	ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
degrés	gr.		degrés	gr.	
10.5	4.34	0.413	11.0	3.61	0.328
12.2	4.91	0.402	9.5	4.48	0.471
10.7	3.90	0.364	11.0	5.07	0.461
11.0	3.89	0.353			

RÉSUMÉ					
MOYENNE			ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
			degrés	gr.	échantillons
Médoc (Graves et Palus).....			11.67	4.45	132
Environs et Sud de Bordeaux (Gr. et Pal.)			11.60	4.66	53
St-Emilionnais. Pommerol (Côtes et Sables)			11.81	4.18	33
Fronsadais, Cubzadaïs, Blayais (Côtes).			11.86	4.47	27
Environs de Libourne (Palus).....			10.72	3.94	24
Entre Deux-Mers (Côtes).....			11.03	3.61	78
Entre Deux-Mers (Palus).....			10.98	4.86	18
Département.....			11.44	4.29	»

VINS DE L'HÉRAULT

ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool	ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
degrés	gr.		degrés	gr.	
6.6	5.17	0.783	9.6	4.40	0.458
9.1	4.62	0.507	10.4	4.62	0.444
10.0	4.51	0.451	9.1	4.18	0.459
10.2	4.29	0.420	8.4	5.06	0.602
9.4	4.18	0.444	12.3	4.84	0.393
10.6	4.84	0.456	10.8	4.97	0.460
10.4	4.84	0.465	9.3	5.28	0.567
9.4	5.15	0.547	7.5	5.50	0.733
10.8	4.84	0.448	9.3	5.23	0.562
8.9	4.27	0.480	10.4	5.08	0.488
10.3	5.10	0.495	10.6	4.18	0.394
8.7	4.20	0.482	10.8	4.73	0.438
9.4	5.75	0.611	10.5	4.58	0.436
8.6	4.75	0.552	9.7	4.67	0.481
9.1	4.73	0.520	11.5	4.80	0.417
8.7	5.35	0.615	10.4	4.44	0.427
9.3	4.62	0.496	10.0	4.18	0.418
9.5	4.25	0.447	12.5	4.15	0.332
9.9	5.26	0.531	10.9	4.58	0.420
9.7	5.22	0.538	9.8	4.95	0.505
9.7	4.44	0.457	8.9	5.28	0.593
10.5	4.62	0.440	8.1	4.73	0.584
8.6	5.08	0.590	8.9	4.95	0.556
9.1	4.29	0.471	10.1	4.62	0.457
8.5	4.51	0.530	10.4	4.84	0.465
12.3	4.53	0.368	10.1	4.51	0.446
9.4	4.84	0.515	10.6	3.74	0.353
8.5	4.62	0.543	12.0	4.62	0.385
10.3	4.07	0.387	11.2	4.22	0.377

ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool	ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
degrés	gr.		degrés	gr.	
11.2	4.85	0.433	11.2	4.70	0.419
10.3	4.29	0.416	10.3	3.90	0.378
9.8	5. »	0.510	9.4	4.82	0.512
9.5	4.50	0.474	8.3	3.80	0.437
9.8	4.40	0.449	7.7	3.70	0.480
11.3	4.50	0.398	9.3	4.70	0.505
10.9	3.96	0.263	11.2	4.60	0.440
10.8	4.30	0.398	11.7	5.05	0.431
10.5	4.85	0.462	12.2	3.90	0.320
10.2	4.38	0.429	10.8	4.65	0.430
11.2	4.85	0.433	9.8	4.05	0.413
11.5	5.60	0.487	11.2	4.60	0.440
10.4	4.20	0.404	11.4	4.40	0.386
10.2	5.10	0.500	8.8	4.75	0.539
9.8	3.65	0.372	8.7	5.05	0.580
10.0	4.40	0.440	11.0	4.20	0.382
11.0	4.10	0.372	8.8	4.20	0.477
11.9	5.15	0.432	10.8	4.20	0.389
11.1	5.05	0.455	10.9	4.62	0.424
9.9	4.50	0.454	9.3	4.40	0.473
10.5	4.82	0.459	9.3	4.62	0.496
8.6	4.50	0.523	9.1	4.75	0.522
9.0	4.70	0.522			

VINS ROUGES DU BEAUJOLAIS-MACONNAIS

Récolte de 1904

ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool	ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
degrés	gr.		degrés	gr.	
1^{re} Catégorie			10.8	5.32	0.492
Vins de 100 fr. et au-dessus la pièce, nus.			10.0	5.26	0.526
11.0	5.32	0.483	8.9	5.20	0.584
11.6	4.54	0.391	9.3	4.24	0.456
10.7	4.48	0.418	10.1	3.82	0.378
10.7	4.66	0.435	10.3	5.08	0.493
10.9	4.90	0.450	10.3	4.66	0.452
11.0	3.88	0.352	9.0	5.56	0.617
10.8	4.78	0.442	9.1	5.32	0.584
12.5	5.20	0.416	10.5	4.66	0.444
2^e Catégorie			11.4	4.78	0.419
Vins de 75 à 90 fr. la pièce, nus.			9.8	4.18	0.426
9.8	5.44	0.555	9.6	5.44	0.566
10.9	4.84	0.444	9.6	5.98	0.623
10.0	4.54	0.454	9.1	6.34	0.696
10.0	3.76	0.376	8.4	5.68	0.676
10.8	4.30	0.398	9.2	5.08	0.552
10.3	4.30	0.417	9.0	5.38	0.598
10.7	4.48	0.418	9.6	4. »	0.416
10.2	4.42	0.433	9.7	4.42	0.455
10.3	4.54	0.441	9.7	5.08	0.524
9.7	4.34	0.447	10.3	4.48	0.435
10.6	4.72	0.445	10.5	6.40	0.609
11.0	4. »	0.363	4^e Catégorie		
10.3	3.94	0.382	Vins de 55 francs et au-dessous		
11.3	5.62	0.497	la pièce, nus.		
11.0	4.42	0.402	9.8	5.26	0.536
3^e Catégorie			9.5	3.46	0.364
Vins de 60 à 70 fr. la pièce, nus.			9.8	5.62	0.573
10.7	5.02	0.469	9.7	4.54	0.468
10.6	4.24	0.400	9.0	5.44	0.604

VINS ROUGES DES PRINCIPAUX DÉPARTEMENTS VINICOLES

NOMS des départements	MOYENNES DU LABORATOIRE MUNICIPAL.		
	ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
Ain	degrés 7.9	gr. 5.22	0.660
Allier	8.9	4.36	0.490
Ardèche non plâtré	9.5	4.65	0.489
Aube	7.4	5.76	0.778
Aude non plâtré	9.0	4.85	0.539
— Plâtré.....	9.6	4.78	0.498
— Plâtré à + 2 gr.....	9.5	4.97	0.523
Aveyron	8.4	4.63	0.551
Bouches-du-Rhône	9.1	4.75	0.522
Cantal	8.6	4.83	0.561
Charente	8.2	6.06	0.739
Charente-Infér.	9.2	4.25	0.462
Cher	7.7	5.25	0.681
Corse non plâtré	11.0	5.06	0.460
— Plâtré.....	11.4	4.43	0.388
Côte-d'Or	9.5	4.79	0.504
Dordogne non plâtré	9.4	4.59	0.488
— Plâtré.....	9.7	4.86	0.501
Drôme	9.7	4.81	0.502
Eure	8.5	5.43	0.639
Eure-et-Loir	8.1	4.97	0.613
Gard non plâtré	8.6	4.62	0.537
— Plâtré de 1 à 2 gr.....	8.9	4.61	0.518
— Plâtré à + de 2 gr.....	9.1	5. »	0.549
Haute-Garonne non plâtré	9.3	4.54	0.488
— Plâtré à + de 2 gr....	9.0	4.93	0.547
Gers non plâtré	9.9	5.37	0.542
— Plâtré à + de 1 gr.....	9.0	6.17	0.685
Gironde	9.6	4.39	0.457
Hérault non plâtré	9.0	4.87	0.541
— Plâtré de 1 à 2 gr.....	9.3	4.75	0.510
— Plâtré à + de 2 gr.....	9.4	4.95	0.526

NOMS des départements	MOYENNES DES L. M.		
	ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
Indre-et-Loire.....	7.8	5.43	0.696
Isère.....	9.2	4.69	0.510
Jura.....	8.3	5.46	0.657
Loir-et-Cher.....	7.1	5.24	0.738
Loiret.....	7.8	5.14	0.659
Lot non plâtré.....	9.0	4.59	0.510
— plâtré de 1 à 2 gr.....	9.4	4.46	0.468
Lot-et-Garonne non plâtré.....	9.3	4.54	0.488
Maine-et-Loire.....	8.0	4.69	0.586
Marne.....	11.0	5.04	0.438
Puy-de-Dôme.....	8.1	4.95	0.611
Basses-Pyrénées.....	10.5	4.61	0.439
Hautes-Pyrénées.....	9.4	4.85	0.516
Pyrénées-Orientales non plâtré.....	11.1	4.49	0.405
— Plâtré de 1 à 2 gr.....	10.6	5.52	0.520
— Plâtré à + de 2 gr.....	10.8	4.32	0.400
Rhône.....	9.1	4.74	0.520
Saône-et-Loire.....	9.1	4.76	0.523
Sarthe.....	8.1	5.93	0.732
Savoie.....	7.3	5.41	0.741
Seine-et-Oise.....	7.5	6.31	0.841
Tarn non plâtré.....	8.4	4.75	0.565
— Plâtre à + de 2 gr.....	9.4	4.29	0.456
Tarn-et-Garonne non plâtré.....	9.5	4.62	0.486
— Plâtre à + de 2 gr.....	9.4	4.39	0.467
Var.....	10.3	4.58	0.445
Vaucluse non plâtré.....	9.2	4.74	0.515
— Plâtre à + de 7 gr.....	9.7	5.02	0.517
Vienne.....	7.4	4.68	0.632
Yonne.....	7.6	5.90	0.776

VINS ROUGES DES PRINCIPAUX CENTRES DE PRODUCTION

NOMS des contrées	MOYENNES DES L. M.		
	ALCOOL en volume p. 100.	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
Bourgogne.....	degrés 8.5	gr. 5.31	0.625
Centre.....	7.4	4.41	0.595
Midi non plâtré.....	9.5	4.82	0.507
— Plâtré de 1 à 2 gr.....	9.8	4.41	0.450
— Plâtré à + de 2 gr.....	9.4	4.34	0.461
Algérie non plâtré.....	10.5	4.76	0.453
— Plâtré de 1 à 2 gr.....	10.2	4.97	0.487
— Plâtré à + de 2 gr.....	10.5	4.73	0.450
Tunisie.....	10.6	4.80	0.453

VINS ROUGES ÉTRANGERS

NOMS des contrées étrangères	MOYENNES DES L. M.		
	ALCOOL en volume p. 100	ACIDITÉ TOTALE en acide sulfurique	RAPPORT Acide Alcool
Asie.....	degrés 14.0	gr. 4.32	0.308
Canada.....	12.0	6.81	0.567
Espagne non plâtré.....	12.1	4.41	0.364
— Plâtré de 1 à 2 gr.....	13.3	4.17	0.314
— Plâtré à + de 2 gr.....	12.9	4.17	0.324
Grèce.....	12.5	4.63	0.370
Hongrie.....	11.1	»	»
Italie non plâtré.....	12.8	4.80	0.375
— Plâtré.....	13.0	3.90	0.300
Péninsule des Balkans.....	12.9	4.29	0.332
Portugal.....	11.6	4.72	0.407
Turquie.....	13.1	2.09 (1)	0.160

(1). Ce chiffre est certainement faux; il suffit pour s'en convaincre d'examiner les valeurs maximum et minimum qui, dans le tableau original correspondant à ces vins de Turquie.

ANALYSES DE PETITS VINS (ARAMONS) M. ROCQUES

ALCOOL	EXTRAIT à 100°	EXTRAIT dans le vide	SUCRE réducteur	TARTRE	ACIDE tartrique libre	TANIN	ACIDITÉ (en So^4K^2)		CENDRES	$\text{S o}^4\text{H}^2$	RAPPORT Acide (1) Alcool
							totale	volatile			
7.5	14.6	21	0.84	4.15	0.34		4.95	1.03	2.4	0.21	0.62
6.5	16.2	20.8	0.8	4.35	0.67		5.93	1.77	2.12	0.25	0.75
6.9	15.0	23.0	0.94	4.33	0.34	0.62	5.09	1.22	3.04	0.27	0.66
7.6	16.08	23.6	1.02	4.07	0.54		5.05	1.57	2.92	0.34	0.55
5.8	16.6	18.4	1.03	4.5	0.67	0.21	6.47	2.85	2.64	0.09	0.74
6	23.28	27.0	0.7	6.21	0.34	0.58	6.01	0.67	5.12	0.39	1.0
5.4	14.08	23.6	0.46	4.61	0.09	0.62	5.31	1.79	3.48	0.3	0.78
6.53	15.24	23.0	0.83	3.77	0.67		5.73	1.27	2.04	0.17	0.79
6.95	14.16	22.8	0.77	4.38	1.54		7.5	0.79	2.24	0.28	1.07
6.75	23.56	30.0	0.82	4.05	0.96		5.63	1.08	4.2	3.14	0.78
5.85	15.32	20.8	0.87	4.29	1.39	0.23	5.78	1.52	2.16	0.29	0.85
6.55	13.4	20.8	0.8	3.11	0.75		4.8	0.88	1.88	0.31	0.705
6.60	19.28	25.6	0.89	4.57	0.94	0.65	6.61	0.49	2.16	0.3	1.03
6.80	14.48	21.2	0.89	3.4	0.56		5.09	1.07	1.92	0.22	0.68
7.40	16.72	23.8	1.51	3.88	0.52		8.08	4.65	2.52	0.34	0.56
7.50	16.12	22.6	1.06	3.49	0.34	1.27	7.25	3.82	2.48	0.27	0.55
7.20	16.76	23.0	1.13	3.56	0.49	1.18	7.84	4.36	3.48	0.24	0.58
8.5	17.6	24.4	1.20	2.90	0.22	1.28	4.55	1.19	2.28	0.26	0.48
7.95	16.40	23.2	1.08	3.32	0.26	1.16	4.65	1.32	2.48	0.26	0.51
5.40	19.64	24.4	0.85	4.47	1.65	0.4	8.47	2.15	2.2	»	1.21
8.3	13.16	20.4	0.85	3.16	1.05	0.86	4.90	1.03	2.24	0.29	0.55
8.2	14.4	20.8	0.84	3.54	0.56	0.96	4.11	0.63	2.88	0.16	0.51
4.5	13.2	18.6	0.63	3.3	0.64	0.71	5.24	1.67	2.32	0.17	0.95
7.6	15.72	21.2	0.80	2.83	1.42	0.86	5.44	0.89	1.76	0.19	0.69
4.65	17.60	20.2	0.96	2.78	0.86	0.07	9.8	6.52	3.72	0.45	0.85

(1) Acidité fixe + 0 gr. 7 d'acidité volatile au maximum.

PETITS VINS DE PLAINE DU MIDI DE LA FRANCE

(Analyses de A. Hubert) (1).

	Vin de 24 heures Sérignan	Vin rouge 400 hectos à l'hectare Villeneuve- les-Béziers	Vin rouge Villeneuve- les-Béziers	Vin rouge Coursan	Vin rouge Coursan	Vin rouge Coursan
Alcool	6.7	6.5	6.8	6.3	6.6	7
Acidité fixe totale..	4.36	5.1	4.6	5.3	5.5	4.6
Acidité volatile.....	—	0.37	0.54	0.75	0.97	0.54
Rapport $\frac{\text{Acide} \dots}{\text{Alcool} \dots}$	0.65	0.79	0.67	0.76	0.79	0.66

(1) Progrès agricole et viticole, 7 janvier 1906.

VINS DU DÉPARTEMENT

CÉPAGES		ALCOOL 0/0 en volume	EXTRAIT à 100° par litre	DENSITÉ par 1
Muscadet.....	Maximum..	10.30	23.20	2.3
	Minimum..	5.60	9.0	1.0
	Moyenne..	9.0	17.0	1.6
Gros-plant.....	Maximum..	9.30	22.50	2.5
	Minimum..	4.40	13.0	1.0
	Moyenne..	7.02	19.10	1.4
Berligot.....		7.40	19.60	3.2
Côt (Malbeck, noir de Pressac).....	Maximum..	8.70	22.50	3.2
	Minimum..	6.90	14.20	2.0
	Moyenne..	7.67	19.72	2.6
Gamay d'Orléans (Gamay rond).....	Maximum..	10.35	20.50	2.6
	Minimum..	5.40	12.30	1.4
	Moyenne..	8.50	17.93	1.9
Gamay noir (Petit Gamay).....	Maximum..	9.10	27.10	3.0
	Minimum..	7.90	17.85	1.6
	Moyenne..	8.32	21.88	2.2
Groslet.....	Maximum..	10.05	20.40	3.0
	Minimum..	6.50	16.80	1.6
	Moyenne..	8.84	18.67	2.3
Jurançon.....	Maximum..	9.0	19.20	2.0
	Minimum..	5.65	13.20	1.4
	Moyenne..	7.51	16.60	1.7
Malvoisie.....	Maximum..	11.10	19.60	2.3
	Minimum..	9.95	16.50	1.4
	Moyenne..	10.51	17.44	1.8
Moulin à vent.....	Maximum..	8.80	21.50	2.1
	Minimum..	8.40	20.50	2.0
	Moyenne..	8.20	21.0	2.0
Pineau blanc (vrai et Chemin blanc)...	Maximum..	9.0	22.70	1.9
	Minimum..	7.30	19.10	1.6
	Moyenne..	8.51	20.76	1.7
Pineau gris.....		9.20	20.50	1.8

LA LOIRE-INFÉRIEURE

CRÈME TARTRE par litre	SULFATE DE POTASSE par litre	GLYCÉRINE par litre	ACIDITÉ TOTALE par litre	RAPPORT alcool-extrait	SOMME acide-alcool	RAPPORT Acide, Alcool
4.22	0.37	9.40	9.60	6.63	18.95	0.72
2.32	0.08	4.10	3.74	2.36	12.06	
3.11	0.46	6.48	6.45	4.36	15.00	
4.50	0.36	8.73	13.97	4.92	21.04	1.32
2.10	0.10	3.03	3.95	1.74	10.75	
3.48	0.14	5.86	9.30	2.72	16.06	
2.94	0.36	5.78	5.48	3.02	12.88	0.91
3.85	0.24	7.20	10.10	3.88	17.95	
2.47	0.17	4.80	5.08	2.08	12.24	
3.19	0.23	5.66	7.06	2.97	14.33	0.84
4.22	0.37	8.85	10.54	4.52	18.44	
3.10	0.10	5.73	4.44	2.58	11.37	
3.71	0.19	6.61	7.19	3.47	15.44	0.94
3.76	0.36	7.81	8.11	4.07	17.22	
3.01	0.13	6.57	7.16	2.42	15.06	
3.35	0.20	7.12	7.80	2.99	16.12	0.68
3.64	0.25	9.40	8.64	4.59	17.69	
2.81	0.13	4.93	3.92	2.60	12.43	
3.38	0.17	7.36	6.0	3.45	14.84	1.14
3.85	0.33	8.54	12.92	4.48	20.92	
2.82	0.13	4.93	6.43	2.64	12.20	
3.32	0.28	6.16	8.54	3.48	16.05	0.50
4.29	0.23	13.60	6.11	5.13	17.21	
2.78	0.16	8.88	4.05	4.53	14.00	
3.44	0.20	10.12	5.26	4.83	15.77	0.80
3.25	0.36	8.10	7.0	3.43	15.80	
3.06	0.28	7.14	6.13	3.12	14.13	
3.15	0.32	7.62	6.56	3.27	14.96	1.13
3.76	0.42	7.42	11.27	4.0	18.57	
3.29	0.13	5.45	8.41	2.57	16.66	
3.51	0.31	6.75	9.56	2.84	17.74	0.69
4.41	0.14	8.09	6.31	3.27	15.51	

VINS D'ALGÉRIE (Plaine du Chelieff)

Analyses de M. Sarthou (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1901-02, p. 551)

ALCOOL	EXTRAIT SEC	ACIDITÉ totale ($\text{So}^4 \text{H}^2$)	ACIDITÉ volatile ($\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$)	ACIDITÉ (2) fixe ($\text{So}^4 \text{H}^2$)	SUCRE	CENDRES	RAPPORT Acide- Alcool
11	17.3	6.89	3.97	3.64	0.7	3.36	0.40
11	16.75	7.34	4.07	4.05	0.6	3.0	0.43
11.2	17	4.82	2.19	3.04	0.46	3.28	0.33
40	28.2	4.59	1.34	5.23	1.7	3.6	0.59
12	24.6	6.31	1.56	3.31	2.94	2.23	0.33
11	22.9	4.92	1.68	3.54	3.75	2.0	0.38
9.7	24.6	6.4	2.7	4.18	2.32	2.16	0.49
11	24.6	5.41	2.8	3.11	2.38	2.15	0.34
10.8	18.5	3.78	1.0	2.90	1.33	3.6	0.33
9.4	26	5.16	1.4	4.01	1.93	3.22	0.50
10.9	26.5	5.62	1.26	4.59	3.0	1.1	0.49
11.2	26.8	4.82	1.01	3.99	2.3	2.1	0.41
11.2	23	4.01	1.2	3.05	3.1	2.68	0.33
12	20.6	4.13	1.07	3.25	1.33	3.6	0.33
11.2	28.2	5.41	3.07	2.90	2.9	3.15	0.32
10.5	12.9	4.92	1.78	3.44	1.48	1.08	0.39
11.2	25.5	3.93	1.44	2.76	5.0	3.8	0.31
10.6	21.6	4.43	1.40	2.95	3.52	3.1	0.34

(2) Les nombres encadrés représentent des erreurs typographiques que le calcul du rapport Acide-Alcool a dévoilées et qu'on a rétablies au moyen des autres données.

VINS D'ALGÉRIE ET DE TUNISIE (1)

ALCOOL	ACIDITÉ FIXE	ACIDITÉ VOLATILE	RAPPORT Acide-Alcool
12.2	4.23	0.42	0.346
11.5	3.58	0.73	0.312
12.4	3.77	0.25	0.302
10.3	3.63	0.63	0.354
11.7	3.33	0.89	0.285
12.2	4.02	0.29	0.33
12.4	4.21	0.64	0.34

(1) Analyses de M. Rocques (Communication personnelle).

INFLUENCE DES FERMENTATIONS ANORMALES

Analyses de M. BLARY.¹ (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1894, p. 287).

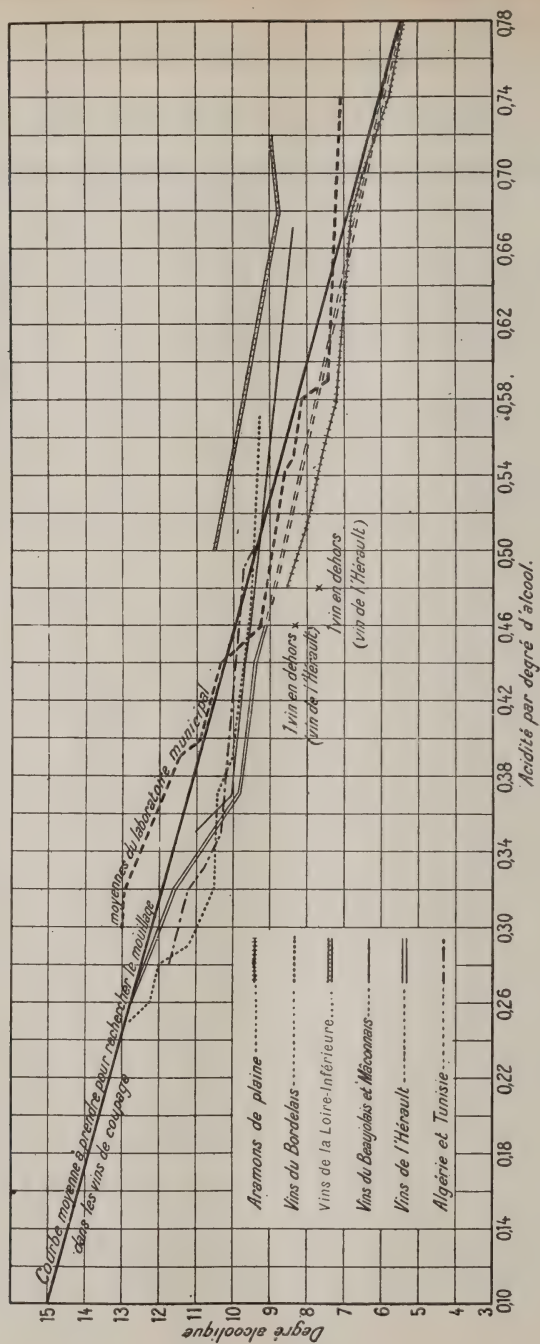
	VINS DU MÉDOC				VINS DE GRAVES
Alcool	10.25	10.2	11.35	10.4	11.5
Acidité totale.....	7.2	5.1	4.5	6.0	4.8
— volatile.....	2.18	1.17	1.54	2.05	1.2
Extrait à 100°.....	37.05	38.75	28.5	34	32.3
Extrait réduit.....	32.22	29.93	21.16	30.4	24.64
Cendres	2.95	2.75	2.62	2.75	2.55
Tartre.....	2.15	3.19	1.6	1.3	3.8
Sucre réducteur...	4.83	9.82	3.34	4.58	8.86
Sulfate de potasse.	0.23	0.3	0.35	0.5	0.35
Mannite.....	9.3	8.4	4.5	9.0	6.3
Rapport $\frac{\text{Acide}}{\text{Alcool}}$					
calculé avec 1 gr. d'acides volatils.	0.56	0.425	0.325	0.45	0.37

Les courbes précédentes présentent quelques particularités qu'il importe de signaler. Si l'on fait exception des vins de la Loire-Inférieure qui se placent bien au-dessus des autres, on voit que celle des moyennes du Laboratoire municipal se rencontre avec les autres entre 9° et 10°. Elle s'en écarte progressivement aux autres points, ce qui est inévitable, puisqu'elle représente les minima des moyennes des vins aux divers degrés, tandis que les autres courbes représentent des minima particuliers. Celles-ci montrent une grande concordance entre 9° et 10°,5; à partir de ces points, les écarts s'accroissent entre les vins du Mâconnais, du Beaujolais et ceux du Bordelais, d'une part; ceux de l'Hérault et les Aramons, d'autre part, ce qui s'explique aisément, parce que, pour les vins de l'Hérault, par exemple, un titre alcoolique inférieur à 9° représente l'exception, tandis qu'il est fréquent pour les petits Aramons.

Deux vins de l'Hérault se trouvent en dehors de la courbe. Les éléments nous manquent pour rechercher les raisons de ces exceptions qui ne représentent pas, en somme, une proportion de 2 0/0 sur les vins de l'Hérault et de 0,1 0/0 sur l'ensemble.

Si on cherche, au moyen de ces données, s'il est possible de constater le mouillage et dans quelles limites, cette recherche est possible, on constate, en considérant toutes les variations du rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ des vins isolés, depuis les minima jusqu'aux maxima,

Valeurs minima du rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ de différents vins.



que le nombre d'échantillons qui, mouillés à 20 0/0 passeraient inaperçus, se répartissent de la façon suivante :

Degré alcoolique.	Nombre total d'échantillons étudiés.	Nombre d'échantillons qui mouillés à 20 0/0 passeraient inaperçus.
7 à 7,5	5	3 soit 60 0/0
7,5 à 8	12	3 — 25 0/0
8,0 à 8,5	15	2 — 13,3 0/0
8,5 à 9,0	22	0 — 0
9,0 à 9,5	49	8 — 16,4 0/0
10 à 10,5	60	19 — 31,8 0/0
10,5 à 11	102	35 — 34,1
11 à 12	204	75 — 36,8
12 à 13	151	56 — 37,0

soit pour 661 échantillons, une moyenne de 31,6 0/0, c'est-à-dire environ un tiers.

Cette proportion se trouve réduite lorsque l'on se trouve en présence d'un vin de coupage auquel on est en droit d'attribuer une valeur moyenne, valeur fournie très approximativement par la droite qui part du degré alcoolique 15.

J'ai relevé, par exemple, sur mon cahier d'analyses, 6 échantillons de vin reconnus mouillés par comparaison et dont je donne ci-dessous la composition, le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ et le degré calculé du vin initial. J'ajoute que ces échantillons ont été pris *tout à fait au hasard* et non choisis.

On sera certainement frappé des résultats qu'ils fournissent puisqu'ils ont permis de retrouver avec une exactitude relativement grande le degré alcoolique du vin tel qu'il était avant mouillage. Sont caractérisés comme mouillés les vins dont l'*alcool calculé est supérieur* à l'alcool trouvé.

L'établissement de ces courbes présente un intérêt tout spécial en raison du caractère complémentaire qu'elle apporte à la règle alcool-acide. En effet, les petits vins chez lesquels la somme alcool-acide tend à descendre au-dessous de la normale sont ceux qui, à l'état naturel, présentent le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ le plus élevé. Un vin alcoolique mouillé sera donc caractérisé par la faiblesse du rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$, puisque l'addition d'eau ne modifie pas sensiblement les proportions relatives des différents éléments. Deux exemples montreront la valeur de cette remarque :

	N° 1		N° 2		N° 3		N° 4		N° 5		N° 6	
Alcool.....	9.5	10.8	8.9	10.8	8.8	9.3	8.2	10.6	8.4	10.6	8.8	9.2
Extrait à 100°.....	18.57	21.25	16.67	22.6	17.72	19.8	16.83	20.97	14.7	20.4	19.8	20.4
Extrait dans le vide..	25.2	28.7	23.9	29.8	24.9	26.7	24.5	29.6	21.6	27.3	25.7	25.9
Sucre.....	1.53	2.51	1.40	1.79	1.54	1.9	1.32	1.94	1.27	1.37	1.7	1.2
Sulfate de potasse....	0.89	1.0	0.74	0.78	1.12	1.22	0.72	0.95	0.92	1.64	1.19	1.19
Tartre.....	1.46	1.78	2.80	3.18	2.07	2.14	2.22	2.88	2.35	2.88	4.07	3.35
Cendres.....	2.70	2.75	2.87	3.52	3.10	3.10	2.70	3.27	2.10	2.97	2.80	2.60
Acidité totale.....	4.40	4.75	4.4	4.9	4.20	4.7	4.9	5.8	4.10	5.1	5.8	5.5
Acidité volatile.....	1.44	1.52	0.728	0.728	1.20	1.36	1.77	1.96	0.97	1.36	1.96	1.37
Conclusion.....	moillié à 12 pour 88	marchand	moillié à 18 pour 82	marchand	moillié à 3.4 pour 94.6	marchand	moillié à 20 pour 80	grossier piqué	moillié à 21 pour 79	marchand	moillié à 4 pour 95	marchand
Acidité fixe + 0.7 Alcool	0.394	0.393	0.49	0.45	0.398	0.435	0.47	0.428	0.435	0.48	0.517	0.502
D'où degré original (1)	10.85	10.85	9.5	10.1	10.8	10.3	9.8	10.4	10.0	9.7	9.45	9.35
Conclusion.....	moillié	marchand	moillié	marchand	moillié	marchand	moillié	marchand	moillié	marchand	suspect	limite

(1) D'après la droite représentant la moyenne des rainimas.

Le vin de l'Hérault n° 1 a une somme alcool-acide $6.6 + 5.17 = 11.17$, qui le rendrait suspect s'il était prouvé qu'il ne s'agit pas d'Aramon, mais son rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ 0.783 correspond, d'après notre courbe, à un vin initial d'environ 5°,5. Il n'a donc pas été mouillé.

Les vins de Loir-et-Cher qui, d'après les moyennes du Laboratoire municipal, ont une somme alcool-acide de 12.34, pour un titre alcoolique de 7°, ont un rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ 0.738, qui correspond à des vins à 6°, ce qui permet de reconnaître qu'ils n'ont pas été mouillés.

Inversement, des vins riches qui, après dilution, présenteraient une bonne somme alcool-acide, seraient signalés par la valeur de leur rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$. Voici, par exemple, l'échantillon n° 1 des vins de la Gironde, ce vin mouillé au cinquième, aurait :

Alcool, 9°,6 ; acidité, 3,23 ; d'où somme alcool-acide, 12,83.

Rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}} = 0.336$, correspondant d'après nos courbes à un vin ayant au moins 10°,5. Ce vin est donc mouillé.

Le vin n° 2 de la même région, mouillé de la même façon à 1/5, aurait :

Alcool, 8°,8 ; acidité, 3,84 ; d'où somme alcool-acide, 12,64.

Rapport $\frac{\text{acidité}}{\text{alcool}}$ 0.436, correspondant à un vin ayant au minimum 9°,4. Ce vin est donc mouillé.

Ainsi par l'étude du rapport $\frac{\text{acidité}}{\text{alcool}}$, il semble possible de donner encore plus de précision à la règle alcool-acide, dans les cas limités où elle peut laisser des doutes, et aussi dans ceux, signalés par l'auteur, où elle n'est pas applicable (cépages d'Aramon).

De semblables résultats méritaient d'être signalés. Il serait toutefois exagéré d'en tirer dès maintenant des conclusions formelles avant qu'une étude analytique, spécialement dirigée dans cette direction, ait apporté une sanction à ces remarques.

Vinage.

L'addition d'alcool au vin a deux résultats : elle affaiblit le rapport $\frac{\text{Acide}}{\text{Alcool}}$ non seulement parce que la valeur du terme alcool augmente, mais encore parce que l'alcoolisation n'étant jamais effec-

tuée avec de l'alcool absolu, il y a à la fois vinage et mouillage, opérations qui, toutes deux, diminuent le quotient de ce rapport. Mais, en même temps, le titre alcoolique du vin augmentant, le rapport $\frac{\text{Acide}}{\text{Alcool}}$ qui lui correspond dans la courbe se trouve, lui aussi amoindri, de sorte que cette pratique peut parfaitement échapper à l'examen. Ainsi, le vin de la Gironde n° 1, viné avec de l'alcool à 90° jusqu'à ce que son titre soit porté à 14°, présente les caractères suivants :

Alcool, 14° ; acidité, 3,97 ; $\frac{\text{Acidité}}{\text{Alcool}} = 0.284$, correspondant à un vin ayant au moins 11°,6.

Vinage et mouillage.

Mouillons ce même vin au cinquième, ses caractères deviennent : alcool, 11°,2 ; Acidité, 3,176 ; rapport 0.284, correspondant à un vin ayant 11°,6. Ici, la fraude n'est pas non plus manifeste.

Mais il n'en est pas de même pour l'échantillon n° 3 de la Gironde :

En y ajoutant 2,6 0/0 d'alcool à 90°, on porte son titre alcoolique à 13°,4 et son acidité devient 3,46, après un mouillage à 1/5, il devient :

Alcool, 10°,72 ; acidité, 2,77 ; $\frac{\text{Acidité}}{\text{Alcool}} = 0.26$, correspondant à un vin titrant au moins 12°,2. Ici, le mouillage est manifeste.

Vins de liqueur.

Dans un travail publié en commun avec M. le professeur Gautier (1), nous avons établi les faits suivants qui permettent de différencier les mistelles et les vins de liqueur.

A. *Composés azotés.* — Comme le faisait prévoir l'ensemble de nos connaissances sur la fixation de l'azote par la levure, nous avons constaté que l'azote ammoniacal disparaît dès le début de la fermentation et que son absorption est si rapide qu'il n'en existe plus que de très minimes quantités lorsqu'il s'est produit quelques degrés d'alcool.

B. *Acidité volatile.* — On sait que, lorsque la fermentation a lieu dans des conditions défectueuses, la vie anormale de la le-

(1) C. R., 1903.

vure est caractérisée par la formation de quantités exagérées d'acides volatils. Nous avons reconnu, d'autre part, que les moûts renferment, à l'origine, de très minimes proportions de ces mêmes acides, qui s'accumulent régulièrement, même au cours d'une fermentation normale.

C. *Variations des sucres.* — On admet, en général, que les jus de raisin mûrs renferment approximativement mêmes quantités de glycose et de lévulose. Pendant l'acte de la fermentation, la glycose est attaquée la première, ou tout au moins disparaît plus vite que la lévulose ; de sorte que, dans un vin incomplètement fermenté, on constate le plus souvent un excès de lévulose. Toutefois, de nombreuses causes peuvent faire prédominer l'un ou l'autre de ces sucres (maturation imparfaite, moisissures, cépages), de sorte que leur dosage ne permet de conclusion ferme que lorsque l'analyse révèle l'égalité sensible des deux sucres, caractère qui autorise à supposer qu'il n'y a pas eu fermentation. En effet, la production de 1° d'alcool faisant disparaître environ 17 gr. de sucre par litre, quel que soit le ferment agissant, l'égalité des deux sucres, au cas où il y a eu fermentation, ne saurait se réaliser que fort rarement.

D. *Somme alcool-acide.* — Quelquefois la somme *alcool-acide* peut suffire à elle seule à démontrer qu'il y a eu fermentation.

On sait que les vins ordinaires ont toujours une somme *alcool-acide* supérieure à 12^{gr},5 (1). On sait aussi que la production de 1 degré d'alcool consomme 17 gr. de sucre par litre. Si le produit n'a pas fermenté, il renferme la totalité du sucre du raisin, sucre qui eût donné par fermentation 17 fois moins d'alcool, celui-ci exprimé en volume pour cent, ou degré centésimal. Si donc à l'alcool ainsi calculé d'après le poids du sucre, on ajoute l'acidité totale de la liqueur, augmentée de 1^{gr},5 représentant l'acidité qui se serait produite par la fermentation de cette liqueur sucrée, on devra obtenir un nombre supérieur à 12^{gr},5, correction faite de la dilution due au volume de l'alcool constaté supposé entièrement ajouté à 82° centésimaux (2). Si, tous calculs faits, ce nombre n'est pas atteint, il y a forte présomption de fermentation.

(1) Exception faite pour les vins de quelques très rares cépages, particulièrement l'Aramon, qu'on n'emploie pas pour faire les vins de liqueur.

(2) On ne vine pas avec des alcools de titre inférieur, mais plutôt de titre supérieur à 82°, de sorte que la correction ainsi faite pour l'addition d'alcool à 82° centésimaux, est en général supérieure à la réalité et plutôt en faveur de l'hypothèse que la liqueur n'a pas fermenté.

Voici un exemple que nous avons rencontré sur des vins venus d'Espagne et soumis à notre examen :

Alcool	14°3
Acidité totale	3,95
Glucose.....	35,20
Lévulose.....	35,6

On en déduit : sucre total 70,8 ; *alcool correspondant* = $\frac{70,8}{17} = 4^{\circ},16$; *acidité* 3,95 ; augmentée de 1^{gr},5 si le sucre eût fermenté = 5,45.

Somme *alcool-acide* non corrigée de la dilution = $4^{\circ},16 + 5,45 = 9,61$.

Pour arriver au titre de 14°3 par addition d'alcool à 82° centés., il eût fallu ajouter 17^{cm}3,4 de cet alcool par 100 volumes. La *somme alcool-acide* calculée pour la liqueur primitive, si elle eût fermentée, doit être augmentée dans les mêmes proportions, elle deviendra donc :

$$\frac{9,61 \times 100}{100 - 17,4} = 11,6.$$

Un tel résultat montre que le produit analysé a fermenté en partie ou qu'il a subi une dilution autre que celle de l'alcool qu'on y constate (addition d'eau ou de vin par exemple).

Dans le cas de mélange avec du vin, la disparition d'une partie des sels ammoniacaux et la présence d'acides volatils confirmerait l'addition de produits fermentés (1).

E. *Glycérine*. — Son dosage dans les liquides riches en sucre est long et délicat. La méthode de M. Laborde est la seule qui, dans ce cas, nous a donné satisfaction (2).

Le tableau suivant montre comment varient les différents éléments :

(1) Ce dernier caractère n'a de valeur que si le produit examiné au microscope témoigne d'un parfait état de santé.

Il est en outre facile de se rendre compte que l'application de la règle *Somme alcool-acide* ne peut être utilement faite que si les liquides ne renferment pas plus de 100 gr. de sucre par litre.

(2) LABORDE. *Annales de Chimie analytique*, 1899, p. 76 et 110.

NATURE DU CÉPAGE	CLAIRETTE			ARAMON			CARIGNAN		
	Mistelle	Vin de liqueur	Vin fait	Mistelle	Vin de liqueur	Vin fait	Mistelle	Vin de liqueur	Vin fait
Azote total.....	0.435	0.089	0.052	0.433	0.406	0.871	0.196	0.113	0.402
— albuminoïde...	0.023	—	0.020	0.0336	—	0.028	0.040	—	0.043
— volatil.....	0.0046	0.0017	0.0012	0.0415	0.003	0.0038	0.027	0.018	0.017
— ammoniacal....	0.0024	0.0003	0.0003	0.0396	0.0016	0.0018	0.022	0.004	0.0022
Acidité volatile (en SO ⁴ H ²).....	0.000	0.260	—	0.060	0.470	—	0.030	0.210	—
Glycérine.....	0.331	3.15	10.04	0.388	3.49	6.42	0.259	3.80	6.31
Acidité totale (en SO ⁴ H ²).....	2.124	3.078	3.813	4.379	3.416	6.677	4.531	5.507	5.333

Différenciation des divers vins de liqueur. — On désigne souvent sous le nom de vins de liqueur les mélanges résultant de l'addition de moûts à des vins entièrement fermentés. On peut en général distinguer ces mélanges, des vins de liqueur proprement dits, c'est-à-dire de ceux qui n'ont subi qu'une fermentation partielle enrayée ou non par addition d'alcool étranger.

1^{er} CAS. — *Mélange de moûts et de vin.* — Le moût apporte une notable quantité de sels ammoniacaux qui se trouvent diminués dans la liqueur définitive par la quantité de vin mélangé. Le vin apporte son acidité volatile que le moût diminue proportionnellement à son volume. Le moût n'ayant pas fermenté, et le vin n'ayant plus sensiblement de sucres, l'égalité habituelle, *glycose-lévulose*, du moût sera donc conservée.

Par suite, le mélange de moût et de vin est caractérisé par l'ensemble des caractères suivants :

1° *Azote ammoniacal* en proportion supérieure à celle des vins (0.005 par litre).

2° *Acidité volatile* très sensible ; supérieure à 0^{gr},1 par litre ;

3° *Égalité approximative* de la glycose et de la lévulose.

Voici un exemple, parmi les vins de liqueur espagnols que nous avons étudiés à propos du présent travail :

Alcool.....	14 ⁰ 65
Extrait dans le vide (sucre déduit)	33 ^{gr} 3
Acidité totale.....	3,40
Acidité volatile par le vide	0,500
Glycose.....	68,6
Lévulose	69,4
Azote ammoniacal.....	0,0137

Ces caractères sont bien ceux d'un mélange de vin fait et de moût tels que nous venons de les indiquer.

2^e CAS. — *Vins de liqueur proprement dits.* — Dans ces vins, 1^o l'azote ammoniacal n'atteint pas 0^{gr},010 par litre ; 2^o l'acidité volatile est très supérieure à celle des moûts, mais moindre que celle des vins ; 3^o il existe une inégalité accentuée de la glycose et de la lévulose.

L'exemple suivant est celui d'un des vins de liqueur (Carignan) préparés par nous-mêmes à Narbonne, pour servir de type dans ce travail.

Ce vin contenait :

Alcool.....	14 ⁰⁵
Glycose.....	31 ^{gr}
Lévulose.....	59,5
Acidité totale.....	5,507
Acidité volatile (dans le vide)	0,220
Azote ammoniacal	0,004

Tous ces signes sont bien caractéristiques d'un moût incomplètement fermenté.

En résumé, on voit que les considérations précédentes permettent de se prononcer dans un grand nombre de cas, même sur les questions les plus délicates relatives aux liqueurs fermentées, telles que la distinction des mistelles d'avec les vins de liqueur n'ayant subi qu'un commencement de fermentation et les mélanges analogues de moûts et de vins faits.

**N^o 137. — Nouveau procédé de dosage de la matière
albuminoïde du lait ;
contrôle de la méthode, par MM. TRILLAT et SAUTON.**

Le nouveau procédé de dosage que nous présentons, repose sur la propriété que possède l'aldéhyde formique d'insolubiliser les matières albuminoïdes. Cette remarquable propriété a déjà été signalée plusieurs fois par l'un de nous (1), notamment à propos de l'albumine du blanc d'œuf et du sérum, de la gélatine.... etc. Cette propriété lui a permis déjà de reconnaître et de doser cette substance dans la gomme (2).

(1) *C. R.* mai et août 1892, *id.*, mars 1904 ; La Formaldéhyde, EDEN, CARRÉ et NAUD, 1896, etc.

(2) *C. R.* et *Bull. Soc. Chim.* 1899.

L'ignorance des conditions exactes dans lesquelles cette méthode devait être appliquée au lait n'a pas permis jusqu'à ce jour de l'utiliser pour le dosage de sa caséine, bien que l'idée en ait été émise plusieurs fois. Nous rappellerons que la formaldéhyde ne précipite généralement pas la matière albuminoïde de ses solutions étendues comme quelques auteurs l'ont écrit; bien plus, elle est même un obstacle à sa précipitation et surtout à sa coagulation par la chaleur; c'est ainsi qu'une solution concentrée d'albumine contenant 1 0/0 de formaldéhyde peut être portée à l'ébullition sans coaguler; de même elle n'est plus précipitée, en solution concentrée en présence de formaldéhyde, par le chlorure de calcium.

Il faut donc considérer l'aldéhyde formique non comme *précipitant*, mais plutôt comme *insolubilisant* la matière albuminoïde déjà *précipitée*. C'est là tout le principe de notre méthode.

Ces observations indiquent suffisamment pourquoi il était nécessaire d'étudier d'abord les propriétés de la matière albuminoïde formolée, comment cette insolubilisation devait être appliquée et enfin la détermination de la composition élémentaire de la substance ainsi transformée.

Propriétés de la caséine formolée.

La matière albuminoïde du lait ayant subi l'action de la formaldéhyde acquiert une résistance considérable vis-à-vis des dissolvants et des réactifs. C'est grâce à cette parfaite insolubilité, dont il est difficile de trouver un exemple parmi la liste des corps organiques, qu'on peut l'amener à une fixité complète de poids et de composition. Elle est insoluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, la benzine, le toluène, l'acétone, le tétrachlorure de carbone; les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique étendus et même concentrés à 50 0/0 se bornent à les gonfler; il en est de même de la potasse et de la soude étendues.

L'ammoniaque concentrée dont une faible portion suffit à solubiliser la caséine n'a plus aucune action sur la caséine formolée, même à l'ébullition prolongée. Enfin, elle a complètement perdu sa faculté d'être digérée dans les sucs gastrique et pancréatique, comme je l'ai démontré déjà ailleurs (*C. R.*, mars 1904). Comme on le verra plus loin dans la partie de ce travail qui a trait au contrôle de la méthode, la composition élémentaire de la matière albuminoïde insolubilisée correspond à celle qui a été donnée pour la caséine par les auteurs qui se sont le plus occupés de sa purification.

Dosage de la matière albuminoïde du lait : mode opératoire.

5 cc. de lait sont étendus à 25 cc. par de l'eau distillée dans un verre de Bohême de 100 cc ; on porte à l'ébullition pendant 5 minutes, le liquide est ensuite additionné de 5 gouttes de formol du commerce.

Il est de toute importance de remarquer que cette addition de formol doit avoir lieu après ébullition ; sans cette précaution, une partie de la matière albuminoïde du lait (celle précisément qui est désignée sous le nom d'albumine du lait) échapperait à cette précipitation.

On laisse bouillir encore 2 à 3 minutes (1) : on abandonne au repos pendant 5 minutes, puis on traite le liquide par 5 cc. d'acide acétique à 1 0/0 ; on agite au moyen d'une baguette de verre. Il se forme un précipité pulvérulent qu'on recueille sur un filtre taré de petites dimensions. On lave à l'eau distillée : les eaux du filtrat ne doivent donner aucun précipité avec les réactifs les plus sensibles des matières albuminoïdes. On introduit le filtre et son contenu dans un appareil à épuisement et on extrait la matière grasse par l'acétone qui permet un dégraissage beaucoup plus rapide que l'éther. On dessèche à l'étuve à 75-80° et on pèse. Le précipité obtenu est blanc, il ne doit pas adhérer au papier ni laisser de tache grasseuse par transparence. L'opération totale s'effectue en moins de deux heures et il est facile de conduire simultanément plusieurs dosages.

L'expérience nous a montré que l'acide acétique convenait mieux que les acides nitrique ou chlorhydrique.

Le mouillage, l'écémage, la stérilisation et l'aigrissement du lait n'ont aucune influence sur la bonne marche du dosage ; la méthode a été également appliquée aux laits de brebis, de chèvre et d'ânessé, au petit lait de vache et au lait colostré.

(1) Au lieu d'opérer de cette façon, on peut aussi placer le lait dans un flacon conique ou ballon et ajouter le formol après l'acide ; on bouche ensuite le flacon et on l'abandonne 20 minutes jusqu'à complet refroidissement, avant de filtrer. Cette modification est donnée pour répondre à une objection qui pourrait être faite à notre méthode à la suite d'une communication parue à l'Académie des Sciences (juin 1906) et dans laquelle l'auteur signale que le lait absorbe les vapeurs d'aldéhyde formique. Il s'en suit que la méthode pourrait présenter des inconvénients dans les laboratoires s'occupant d'analyses de laits lorsqu'il s'agirait de rechercher la formaldéhyde dans le lait. Les essais minutieux que nous avons faits journellement sur cette question nous permettent d'affirmer de la façon la plus nette que cet inconvénient n'est pas à redouter et qu'il est même inutile de prendre des précautions spéciales.

A titre d'exemples, voici quelques résultats qui démontrent que la méthode est applicable à tous les cas.

Nature du lait.	Poids de la matière albuminoïde.
Lait de vache normande.....	39,109
Même lait mouillé à 50 0/0.....	19,500
Lait de brebis (provenance Aveyron).....	55,520
Lait de chèvre.....	36,640
Lait d'ânesse.....	21,030
Lait colostrale de vache.....	44
Petit lait.....	4,500

Il était important de se rendre compte, dans l'utilisation de la méthode, de l'influence des conservateurs employés dans certains laboratoires.

Dans quelques pays, comme en Belgique et en Suisse, les laits prélevés sont immédiatement additionnés de bichromate de potasse pour éviter les fermentations ultérieures et permettre en cas d'expertise contradictoire de conserver ces laits pendant plusieurs semaines.

Les résultats suivants s'appliquent à des laits additionnés de 1 0/0 de bichromate de potasse.

Laits non bichromatés.	Matière albuminoïde.	Laits bichromatés.	Matière albuminoïde.
I.....	38,50	I.....	38,50
II.....	36,70	II.....	36,80

Le lait de femme peut être dosé par ce procédé. Nous nous proposons de revenir ultérieurement sur cette question.

Dosage simultané de la matière albuminoïde du lait et de sa matière grasse

La présence du formol ne permet pas d'opérer le dosage du lactose, mais par contre on peut effectuer directement celui de la matière grasse en distillant ou évaporant l'acétone (25 à 30 cc) dans le récipient taré qui a servi à l'extraction : nous avons constaté, en effet, que la matière grasse était entièrement retenue dans le précipité. Le poids du beurre est ainsi obtenu par différence.

On peut aussi employer le procédé Adam et doser la matière grasse avant l'insolubilisation de la matière albuminoïde.

Dans ce cas, il faut s'assurer que l'ammoniaque a été complètement chassée par l'ébullition au moment où l'on ajoute la formal-déhyde.

Critique et contrôle de la méthode.

Pour se rendre compte de l'exactitude de cette méthode de dosage, il ne suffisait pas de précipiter totalement la matière albuminoïde du lait, il fallait encore prouver qu'elle présentait bien la composition élémentaire de la caséine. Enfin une objection pouvait venir à l'esprit : la fixation de l'aldéhyde formique pouvait-elle amener une perturbation dans le poids de la matière albuminoïde transformée, soit à la suite de la fixation du résidu aldéhydique, soit à la suite d'une condensation intramoléculaire qui s'opère vraisemblablement avec élimination d'eau ?

Pour répondre à ces questions, nous avons établi :

1° Que toute la matière albuminoïde du lait était séparée.

2° Qu'elle possédait bien la composition élémentaire de la caséine.

3° Qu'à la suite de la transformation, son poids ne variait pas.

Nous allons exposer, dans cet ordre, les moyens de vérification employés.

I. — (a) Les réactifs de la matière albuminoïde que nous avons utilisés pour examiner les eaux du filtrat, après séparation du précipité sont : l'acide azotique, l'acide trichloroacétique, les réactifs de Tanret, d'Adamkiewitz de Millon, de Brücke et d'Esbach.

Ces réactifs ont été ajoutés au liquide du filtrat comparative-ment à des solutions contenant environ 1/20000 de matières albuminoïdes du lait (1^{re} de lait dans un litre d'eau), afin d'avoir une limite de sensibilité. Ces essais comparatifs ont permis de nous assurer que les eaux du filtrat ne contenaient plus de matières albuminoïdes.

(b) Pour nous assurer que le traitement du lait par notre méthode n'avait pas détaché une petite quantité d'azote de la molécule albuminoïde (comme c'est le cas lorsqu'on chauffe une solution de caséine en présence d'une petite quantité d'alcali ou d'un acide) nous avons recherché l'azote sous ses diverses formes en utilisant les méthodes d'analyse les plus sensibles. Les résultats ont été négatifs.

(c) Puisque l'azote sous aucune de ses formes ne pouvait être décelé dans les eaux de lavage, le poids de l'azote de la matière albuminoïde transformée par le formol et séparée devait être sensiblement égal à celui du lait traité, c'est ce que confirme le tableau suivant.

Poids d'azote de 5 cc. de lait.

0,790

Poids d'azote dans le précipité.

0,7894

II. — (a) Les précédentes recherches qui s'appliquent spécialement à l'azote n'indiquent pas si la matière albuminoïde ainsi séparée dans sa totalité est suffisamment pure et présente la composition élémentaire de la caséine telle qu'elle a été donnée par les auteurs qui se sont le plus occupés de sa purification. En dehors de l'azote, nous avons, dans la matière insolubilisée, dosé le phosphore, le soufre, le carbone et l'hydrogène et nous avons aussi évalué le résidu minéral.

Les résultats de nos analyses sont très voisins comme l'indique le tableau suivant des chiffres trouvés par Dumas et Völcker.

	Caséine insolubilisée.	Dumas.	Völcker.
Carbone	52,880	53,500	53,430
Hydrogène...	6,960	7,050	7,120
Azote	15,800	15,770	15,360
Oxygène	22,820	23,680	21,920
Phosphore...	0,830		0,740
Soufre	0,710		1,110
Cendres	impondérable		0,320
	100,000	100,000	100,000

(b) Hammarsten s'est appliqué tout spécialement à préparer de la caséine la plus pure possible, au moyen d'une série de précipitations et de lavages appropriés. Il a obtenu en fin de compte une matière parfaitement blanche, exempte de cendres et qu'il a considérée comme de la caséine à peu près pure.

Nous avons analysé un échantillon de caséine préparée en suivant le procédé décrit par Hammarsten ; nos chiffres confirment ceux de cet auteur et sont sensiblement les mêmes que ceux provenant de l'analyse élémentaire de la caséine formolée.

	Caséine insolubilisée.	Composition donnée par Hammarsten.
Carbone	52,880	52,960
Hydrogène	6,960	7,050
Azote	15,800	15,650
Oxygène	22,820	22,713
Phosphore	0,830	0,847
Soufre	0,710	0,780
Cendre	impondérable	»
	100,000	100,000

III. — La théorie s'accorde avec la pratique pour démontrer que la matière albuminoïde, à la suite de son insolubilisation

sous l'action de la formaldéhyde, ne varie pas *apparemment* de poids et que cette variation est inférieure aux erreurs de pesées.

(a) La comparaison des poids moléculaires de la matière albuminoïde et de l'aldéhyde formique indique suffisamment que le poids du résidu aldéhydique fixé est insignifiant par rapport à celui de la molécule albuminoïde combinée et ne peut entraîner qu'une augmentation de poids négligeable.

(b) L'insolubilisation de la caséine, exposée sous une cloche contenant des traces de trioxyméthylène se produit sans variation apparente de poids.

(c) Inversement, le titre d'une solution de formaldéhyde ne change pas sensiblement en y laissant insolubiliser de la caséine. Le poids de la matière albuminoïde insolubilisée reste toujours le même lorsqu'on fait varier dans le dosage d'un même lait les proportions de formol. (Trouvé, par exemple, des chiffres de caséine variant par litre entre 38 et 38,2 pour un même lait formolé de 1/1000 à 100 pour 100).

*
*, *

On peut donc conclure de l'ensemble de ces résultats que la matière albuminoïde du lait est entièrement séparée et que sa transformation sous l'influence de l'aldéhyde formique, ne fait pas varier sensiblement ni son poids, ni sa composition élémentaire. Nous pensons que cette méthode ainsi contrôlée présente des garanties d'exactitude suffisantes pour légitimer son emploi.

A ce titre, elle pourra contribuer à faire disparaître la pratique défectueuse qui consiste à évaluer par différence l'élément le plus important du lait.

N° 138. — Formation et distribution des composés terpéniques chez l'oranger à fruits doux; par MM. Eug. CHARABOT et G. LALOUE.

Cette étude viendra compléter et confirmer les résultats fournis par les recherches que nous avons déjà effectuées. Elle portera sur une plante vivace ligneuse, l'oranger à fruits doux (*Citrus aurantium*), c'est-à-dire sur un exemple analogue à deux autres

parmi ceux que nous avons examinés déjà : mandarinier et oranger à fruits amers (1).

Nous nous occuperons successivement : de la formation et de la circulation de l'huile essentielle, de la distribution des divers principes constitutifs de l'essence.

1^o Formation et distribution de l'huile essentielle.

Les organes végétaux ont été examinés à trois stades successifs de leur développement : le 26 mai 1904, des rameaux très jeunes ont été coupés dont on a séparé les feuilles et les tiges ; le 17 juin 1904, on a fait sur les mêmes arbres une coupe de rameaux jeunes et une coupe de rameaux ayant de deux à quatre années d'existence.

1^{er} stade. — Au premier stade considéré, les proportions des tiges et des feuilles dans les rameaux frais étaient les suivantes :

Tiges.....	14.8 %
Feuilles.....	85.2

On voit que les tiges n'avaient acquis jusque-là qu'un très faible développement.

Un lot de 322 feuilles pesait 100 gr., d'où l'on déduit :

Poids d'une feuille.....	0 ^{gr} ,311
--------------------------	----------------------

Le dosage de l'eau et de la matière sèche a fourni les résultats ci-dessous :

	Poids.		En centièmes.	
	Frais.	Sec.	Mat. sèche.	Eau.
Tiges.....	29,6 ^{gr}	8,5 ^{gr}	29.9 %	70.1 %
Feuilles.....	170,4	40,0	23.5	76.5
Rameaux entiers.....	200,0	48,5	24.3	75.7

Les feuilles et les tiges provenant d'un lot de 17^{kg},7 de rameaux très jeunes ont été soumises à la distillation, en ayant soin d'épuiser soigneusement les eaux recueillies de façon à extraire, en même temps que l'essence qui se décante, la portion qui reste en

(1) CHARABOT et LALOUÉ, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 195, 884 et 937. Dans la seconde de ces notes, p. 893, ligne 3, après le tableau, au lieu de : moins de géraniol, enfin plus de linalol, lire : plus de géraniol, enfin moins de linalol.

dissolution. Les résultats obtenus se trouvent consignés dans le tableau qui suit :

	Rameaux très jeunes (1 ^{er} stade): 17 ^{kg} ,7	
	Tiges : 2 ^{kg} ,25	Feuilles : 15 ^{kg} ,45
Essence séparée par décantation.....	0,80 ^{gr}	8,80 ^{gr}
Essence extraite des eaux.....	0,44	5,88
Essence totale	1,24	14,68

Pour le lot distillé, on trouve :

Poids de tiges correspondant à une feuille.....	0 ^{gr} ,045
Poids d'une feuille et de la portion de tige correspondante	0 ^{gr} ,356

Des données précédentes, on déduit :

Proportion d'huile essentielle contenue dans 100 parties					
de tiges		de feuilles		de l'ensemble formé par les tiges et feuilles	
fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.
0,055	0,184	0,095	0,404	0,089	0,366

Ces nombres montrent nettement ce que nous avons déjà constaté dans les autres cas examinés, à savoir : *les feuilles sont sensiblement plus riches que les tiges en composés odorants*, encore que, au stade considéré, la proportion d'essence dans la tige soit relativement élevée.

Calculons maintenant le poids d'essence contenu dans une feuille et dans le poids de tige correspondant.

Poids d'essence contenu		
	dans le poids de tige correspondant à une feuille.	dans une feuille et dans le poids de tige correspondant.
dans une feuille.		
0 ^{mgr} ,295.	0 ^{mgr} ,025	0 ^{mgr} ,320

Donc, au point de vue absolu, *la feuille toute jeune renferme près de douze fois plus d'essence que la tige.*

2^e stade. — Voici les proportions relatives des tiges et des feuilles dans les rameaux au second stade :

Tiges.....	28.2 %
Feuilles.....	71.8

Le développement des tiges a donc été relativement plus important que celui des feuilles entre les deux stades considérés.

Un poids de 100 gr. de feuilles correspond à 294 unités, d'où :

Poids d'une feuille..... 0^{gr},340

Faisons connaître les résultats du dosage de l'eau et de la matière sèche :

	Poids		En centièmes.	
	frais. gr	sec. gr	Mat. sèche	Eau.
Tiges.....	62	34,2	55.1 0/0	44.9 0/0
Feuilles	158	47,8	30.2	69.8
Rameaux entiers...	220	82,0	35.5	64.5

La distillation d'un lot de 20 kilogr. de rameaux a fourni les résultats ci-dessous :

Rameaux (2 ^e stade): 20 ^{kg} gr.	
Tiges : 5 ^{kg} ,4.	Feuilles : 14 ^{kg} ,6.
Essence séparée par décantation.....	2,80 ^{gr} 26,75 ^{gr}
Essence extraite des eaux.....	1,17 5,70
Essence totale.....	3,97 32,41

Les calculs appliqués au cas du lot distillé donnent :

Poids de tige correspondant à une feuille..... 0^{gr},126

Poids d'une feuille et de la portion de tige correspondante. 0^{gr},466

Proportion d'huile essentielle contenue dans 100 parties

de tiges		de feuilles		de l'ensemble formé par les tiges et feuilles	
fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.
0,073	0,132	0,222	0,735	0,182	0,513

Par rapport à la matière sèche, la proportion d'essence a diminué dans les tiges et augmenté dans les feuilles. Elle s'est accrue dans l'ensemble formé par ces deux organes.

Poids d'essence contenue

dans une feuille.	dans le poids de tige correspondant à une feuille.	dans une feuille et dans le poids de tige correspondant.
0 ^{mgr} ,755	0 ^{mgr} ,092	0 ^{mgr} ,847

Si la proportion d'essence a baissé dans la tige sèche, en d'autres termes, si la matière odorante ne s'est pas accumulée dans cet organe avec une abondance relative aussi grande que la matière végétale totale, on en voit néanmoins apparaître un poids nouveau

(0^m_{gr},092-0^m_{gr},025=0^m_{gr},067) égal à près de trois fois le poids primitif. En même temps, *dans la feuille, la quantité absolue d'essence s'est accrue* de 0^m_{gr},755-0^m_{gr},295=0^m_{gr},460. *Dans l'ensemble des deux organes, il y a eu une augmentation du poids d'essence s'élevant à* 0^m_{gr},847-0^m_{gr},320=0^m_{gr},537.

Par conséquent, l'intervalle considéré correspond à une période de formation active de l'essence; l'accumulation dans la tige est importante au point de vue absolu, mais elle se ralentit par rapport à celle des autres matières.

3^e stade. — Un lot de rameaux ayant de deux à quatre années d'existence était composé de :

Tiges	59 %
Feuilles	41

Ce qui montre que les tiges deviennent finalement prédominantes.

482 feuilles pesaient 205 gr., d'où :

Poids d'une feuille	0 ^{gr} ,425
---------------------------	----------------------

Ce nombre, comparé aux nombres correspondants des précédents stades, permet de constater que la feuille s'est toujours développée.

Les chiffres ci-dessous font connaître l'état d'hydratation de la matière :

	Poids		En centièmes.	
	frais.	sec.	Mat. sèche.	Eau.
Tiges.....	295 ^{gr}	190,9 ^{gr}	64.7 %	35.3 %
Feuilles.....	205	75,3	36.7	63.3
Rameaux entiers.....	500	266,2	53.2	46.8

En distillant 51^{kg},1 de rameaux vieux, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

Rameaux (3 ^e stade): 51 ^{kg} ,1.			
		Tiges: 29 ^{kg} ,9.	Feuilles: 21 ^{kg} ,2.
Essence séparée par décantation.....	1,45 ^{gr}	42,52 ^{gr}	
Essence extraite des eaux.....	0,80	4,38	
Essence totale	2,25	46,90	

Pour le lot distillé, on trouve :

Poids de tige correspondant à une feuille.....	0 ^{gr} ,599
Poids d'une feuille et de la portion de tige correspondante	1 ^{gr} ,024

Des nombres relatés plus haut se déduisent les résultats suivants :

Proportion d'huile essentielle contenue dans 100 parties

de tiges		de feuilles		de l'ensemble formé par les tiges et feuilles	
fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.
0,008	0,012	0,221	0,602	0,096	0,180

La proportion d'huile essentielle a décré d'une façon considérable dans la tige, elle a décré aussi dans la feuille d'une façon sensible depuis le stade précédent. Elle a, par conséquent, baissé dans l'ensemble des deux organes, et cela aussi bien depuis le premier stade que depuis le second.

Poids d'essence contenu

dans une feuille.	dans le poids de tige correspondant à une feuille.	dans une feuille et dans le poids de tige correspondant.
0 ^{mgr} ,939	0 ^{mgr} ,048	0 ^{mgr} ,987

Mettons en évidence les variations qui se sont produites entre le deuxième et le troisième stade. Dans le poids de tige correspondant à une feuille nous observons une diminution de 0^{mgr},092-0^{mgr},048-0^{mgr},044, c'est-à-dire de 50 0/0. Dans chaque feuille il y a, au contraire, augmentation de 0^{mgr},939 - 0^{mgr},755 = 0^{mgr},184 du poids d'essence; de sorte que, en somme, il y a eu formation d'une nouvelle quantité d'huile essentielle entre les deux derniers stades. Mais l'écoulement dans la tige ne compense pas la consommation de composés odorants dans cet organe ou leur départ vers d'autres parties de la plante.

2° Distribution des divers principes constitutifs de l'huile essentielle.

M. G. Litterer (1) a montré que l'essence de feuilles et de tiges d'oranger à fruits doux renferme : 1° une abondante portion terpénique, dans laquelle le camphène droit a pu être identifié en même temps qu'une quantité moindre de limonène; 2° du citral (4 0/0); 3° des alcools (20 0/0), partie à l'état libre, partie à l'état d'éthers. Le géraniol a pu être caractérisé avec certitude. Le linalol droit existe aussi vraisemblablement dans l'essence.

(1) G. LITTERER, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 1079.

Les quantités des différentes essences de tiges dont nous disposions, ne nous ont pas permis d'effectuer d'une façon complète l'analyse de ces essences. Nous avons cependant pu constater qu'elles ne renferment que des traces de citral, d'où la conclusion suivante : *le citral se rencontre plus abondamment dans l'essence de feuilles que dans l'essence de tiges, plus abondamment aussi dans la feuille elle-même que dans la tige.*

Faisons connaître maintenant les résultats des analyses des essences de feuilles.

1^{er} Stade. — Essence de feuilles.

	Partie séparée par décantation.	Portion extraite des eaux.	Essence complète.
Densité à 20°	0.8592	0.8600	—
Pouvoir rotatoire (l=100 ^{mm} .)	+48°18'	+15°12'	—
Citral	3.4 0/0	4.3 0/0	3.9 0/0
Ether (cal. CH ³ -COOC ¹⁰ -H ¹⁷)	2.1	1.7	1.9
Alcool { combiné.....	4.6	4.3	4.4
{ libre.....	13.1	29.5	19.8
{ total.....	14.7	30.8	21.2
Alcool combiné	10.9	4.2	6.6
Alcool total	100	100	100

2^e Stade. — Essence de feuilles.

	Partie séparée par décantation.	Portion extraite des eaux.	Essence complète.
Densité à 20°.....	0.8513	0.8954	—
Pouvoir rotatoire (l=100 ^{mm} .)	+53°42'	+12°47'	—
Citral.....	4.2 0/0	4.3 0/0	4.2 0/0
Ether.....	3.4	2.7	3.3
Alcool { combiné.....	2.7	2.1	2.6
{ libre.....	9.7	26.1	12.6
{ total.....	12.4	28.2	15.2
Alcool combiné	21.8	7.4	17.1
Alcool total	100	100	100

On voit que, *entre le premier et le second stade, la proportion de citral augmente dans l'essence, ainsi que la proportion d'éther; le rapport entre l'alcool combiné et l'alcool total croît; enfin la teneur en alcool total diminue.* Il y a là une nouvelle confirmation des résultats obtenus par l'un de nous en ce qui concerne l'évolution des composés terpéniques. D'autre part, on peut constater que la période d'éthérification active des alcools est aussi

celle pendant laquelle se forment des proportions notables d'essence.

3^e Stade. — Essence de feuilles.

	Partie séparée par décantation.	Portion extraite des eaux.	Essence complète.
Densité à 20°.....	0.8462	0.9153	—
Pouvoir rotatoire (l=100mm.)	+59°46'	+13°36'	—
Citral.....	4.3 %	4.4 %	4.3 %
Ether.....	3.0	1.3	2.8
Alcool { combiné.....	2.3	1.0	2.2
{ libre.....	11.7	26.7	13.1
{ total.....	14.0	27.7	15.3
Alcool combiné	16.5	3.6	14.3
Alcool total	100	100	100

A la fin, l'éthérification devient moins active. De plus, nous voyons que les essences non dissoutes dans les eaux de distillation renferment une proportion d'alcool éthérifié plus forte que les essences extraites des eaux; par contre, les premières paraissent renfermer un peu moins de citral que les secondes.

Conclusion.

Ce travail nous permet de constater le caractère de généralité d'un certain nombre de nos conclusions antérieures; à savoir :

L'essence se forme plus activement chez les organes jeunes que chez les organes ayant atteint leur plein développement.

La tige est sensiblement moins riche que la feuille en composés odorants. Elle renferme, en particulier, une proportion de citral notablement moindre.

La proportion d'huile essentielle qui s'arrête dans la tige est décroissante.

Nos observations relatives aux variations que subit la composition de l'essence confirment les résultats obtenus par l'un de nous au cours de ses recherches sur l'évolution des composés terpéniques dans les végétaux.

N° 139. — Recherches sur la présence de l'acide cyanhydrique chez diverses plantes (2^e mémoire); par M. Alexandre HÉBERT.

Dans une précédente note (1), nous avons vérifié la présence de l'acide cyanhydrique dans diverses plantes de la famille des Aroï-

(1) Bull. Soc. Chim., 3^e série, t. 19, p. 310; 1898.

dées, des Saxifragées, des Rosacées et des Renonculacées ; et nous avons déterminé la quantité de ce corps qui existait chez certains de ces végétaux.

Depuis, nous avons eu occasion d'étudier quelques variétés de *Stipa*, graminées sud-américaines, originaires de la République Argentine : les « *Viscachera* », qui avaient été signalées comme renfermant une certaine proportion d'acide cyanhydrique. Nous avons eu à notre disposition une petite quantité de trois types différents de « *Viscacheras* » argentines, qui nous ont été remis par M. Heim, qui s'est occupé de leur étude botanique et histologique. (1). Il était intéressant d'en déterminer la teneur en agent toxique et de fixer le mécanisme qui donne naissance dans ces plantes à l'acide cyanhydrique.

Les trois échantillons qui nous ont été remis appartenaient aux variétés :

1° *P. Viscachera Azul-Pampa* ;

2° *P. Viscachera Pucara (Rinc)*.

3° *Viscachera ♂ Pusques*.

Ces lots accusaient les poids suivants :

Echantillons.	A l'état frais.	Après dessiccation à l'air.
1.....	620 gr.	490 gr.
2.....	500	400
3.....	70	50

Les échantillons 1 et 3 comportaient les plantes entières : parties aériennes et souterraines ; le lot 2 ne renfermait que les parties aériennes. Nous avons recherché dans ces plantes la présence, soit d'un glucoside cyané, soit d'un ferment hydrolysant analogue à l'émulsine, soit à la fois du glucoside et du ferment. Pour cela, on a broyé les plantes en poudre fine au moulin et on a disposé pour chacune d'elles les expériences suivantes : la première a consisté à mettre un poids donné de la poudre en contact avec de l'eau ; la seconde a comporté le même dispositif, mais avec addition d'amygdaline vraie ; la troisième, a été disposée de même, mais en remplaçant l'amygdaline vraie par de l'émulsine vraie. On a laissé quelques heures en contact et on a recherché l'acide cyanhydrique. Le succès exclusif de la première expérience indiquait dans la plante la présence simultanée de glucoside et de ferment ; celui de la seconde, la présence de ferment seul ; celui la troisième, la présence de glucoside seul.

(1) *Bulletin de la Société française de colonisation et d'agriculture coloniale*, 1904.

Les échantillons 1 et 3, par ce mode opératoire, ne nous ont pas fourni d'acide cyanhydrique, ou du moins ne nous en ont fourni que des traces discutables. Au contraire, le lot n° 2, dans la première expérience en vue de rechercher l'existence simultanée du glucoside et du ferment, a accusé une production d'acide cyanhydrique s'élevant environ à 20 milligrammes pour 100 grammes de plante séchée à l'air.

Ayant ainsi constaté la présence, dans ce lot, de glucoside et de ferment, nous avons cherché à les isoler ou à les séparer. A cet effet, nous avons fait rapidement un extrait aqueux à froid, de l'échantillon n° 2 et nous avons divisé ce liquide en deux parties : la première a été traitée par l'alcool pour en précipiter le ferment soluble qui a été filtré et séché à froid dans le vide ; la seconde portion a été chauffée au bain-marie, de façon à la concentrer tout en tuant le ferment qu'elle pouvait renfermer et en chassant l'acide cyanhydrique qui aurait pu déjà y prendre naissance. On a eu ainsi d'une part le ferment contenu dans la plante, d'autre part un extrait aqueux devant renfermer le glucoside qui s'y trouverait.

On a fait alors agir : 1° le ferment sur l'extrait aqueux ; 2° le ferment sur une solution d'amygdaline vraie ; 3° l'émulsine vraie sur l'extrait aqueux. Dans ces trois cas il s'est produit de l'acide cyanhydrique.

Une série de traitements et d'expériences identiques effectués sur le lot n° 1, pour vérification, n'a permis dans aucun cas de déceler l'acide cyanhydrique, écartant encore ainsi l'idée de l'existence d'un glucoside cyané et d'un ferment correspondant dans cet échantillon.

De notre étude, on peut donc conclure que, parmi les graminées argentines, certains types de « *Viscachera* » renferment un glucoside cyané, analogue à l'amygdaline et un ferment hydrolysant correspondant, analogue à l'émulsine, qui sont susceptibles par broyage de réagir l'un sur l'autre et de donner naissance à une quantité d'acide cyanhydrique très importante et capable d'intoxiquer mortellement les animaux qui en font leur nourriture.

Ces graminées constituent ainsi une sorte de défense de la contrée contre son envahissement par les bestiaux étrangers ; car les animaux de la région, paraît-il, connaissent cette plante et se gardent bien de la consommer, tandis que les bestiaux importés, ne s'en méfiant aucunement, en font leur nourriture et succombent ainsi en peu de temps.

N° 140. — Contribution à l'étude de l'essence de « *Juniperus phœnicea* » par M. J. RODIÉ.

L'essence de « *juniperus phœnicea* (L) » a déjà fait l'objet, à la Société de Pharmacie de Grande Bretagne, (*Pharm. Journ.*, t. 75, p. 827) d'une communication de la part de MM. J. C. Umney et C. T. Bennett, dont le but était de montrer les différences chimiques et pharmaceutiques qui existent entre cette essence et l'essence de sabine « *Juniperus sabina* (L) ». Comme ils l'ont fait ressortir, l'essence de genévrier de Phénicie est vendue en France à la place de la sabine, sans qu'il y ait lieu cependant de suspecter le moins du monde la bonne foi des producteurs, à cause de l'extrême ressemblance des deux arbustes. A ceci vient s'ajouter que de tous temps, dans le Midi de la France, où croît cette junipéracée, depuis les Cévennes jusqu'aux Alpes, le peuple appelle sabine le genévrier de Phénicie.

Dès l'année dernière, je m'étais occupé de cette essence dans le même but que MM. Umney et Bennett. Sans revenir sur la question botanique et pharmaceutique qu'ils ont élucidée avec toute la compétence voulue, je viens apporter, dans cette première communication, quelques données nouvelles à l'étude de cette essence.

Tout d'abord, l'essence qui m'a servi dans mes recherches diffère légèrement de celle des chimistes anglais par ses propriétés physiques. Tandis qu'ils annoncent un poids spécifique de 0.892 à 15°. et un pouvoir rotatoire de $+ 4^{\circ} 30'$ pour un tube de 100 mm., j'ai trouvé des constantes plus faibles, comme on en jugera par le tableau suivant où sont mis en regard les chiffres obtenus avec cinq échantillons différents.

	I.	II.	III.	IV.	V.
P. S. à 15°.....	0,868	0,867	0,868	0,868	0,867
P. R. pour 100 ^{mm} .	$+ 3^{\circ}, 28'$	$+ 2^{\circ}, 54'$	$+ 3^{\circ}, 12'$	$+ 4^{\circ}, 10'$	$+ 3^{\circ}, 26'$

Je puis, en outre, fournir toutes les garanties à l'appui de ces chiffres, l'essence ayant été distillée par la maison Lautier fils, après avoir reconnu avec soin la nature botanique de l'arbuste. On peut toutefois s'expliquer assez facilement cette divergence, surtout dans le poids spécifique, étant donné la matière première, le mode de distillation et l'époque où la plante a été cueillie. Le lot de genévrier que j'avais à ma disposition était constitué à peu près uniquement par des rameaux, dont quelques-uns allaient fleurir et qui ne portaient pas de baies, ces dernières surtout

pouvant faire varier les propriétés d'une essence. L'arbuste, se trouvant à son premier stade de développement, contenait surtout des terpènes qui ont, par leur présence, abaissé le poids spécifique. Il avait, en outre, été coupé depuis plusieurs semaines, au début de l'hiver, et la distillation était pratiquée en plein air, au moyen d'un appareil à feu nu. Enfin le lieu de l'opération était le nord du département de l'Hérault aux pieds des Cévennes.

La solubilité des divers échantillons dont il a été parlé plus haut variait entre 4 et 5 volumes dans l'alcool à 90°. La couleur était jaune verdâtre clair, l'odeur se rapprochait davantage du genévrier ordinaire que de la sabine, avec toutefois quelque chose de spécial qui la caractérise. Le rendement est faible, il oscille entre 0^{kg},450 et 0^{kg},500 pour 100 kg. de plante.

Passant à l'étude chimique de l'essence, 15 kilogs ont été fractionnés dans le vide un grand nombre de fois pour les scinder en deux fractions, l'une contenant les terpènes, l'autre les corps à point d'ébullition plus élevé. J'ai obtenu ainsi le résultat pondéral suivant :

1 ^{re} fraction :	Terpènes.....	^{kg} 13,845	soit	92,30 %
2 ^e —	Autres constituants.....	0,976	—	6,51
	Pertes.....	0,179	—	1,19

Comme on le voit, les terpènes constituent à eux seuls la majorité de l'essence. MM. Umney et Bennett, quoique arrivant à une conclusion semblable, ne signalent cependant que 64 0/0 bouillant au-dessous de 165°, ce qui pouvait du reste se prévoir, leur essence ayant un poids spécifique plus élevé que la mienne.

Étude de la fraction terpénique.

Cette fraction présentait comme constantes :

$$\text{P.S. à } 19^{\circ} = 0.858 \quad \text{P.R. pour 100 mm.} = + 2^{\circ} 56'$$

Elle bouillait entre 154° et 180°. Les premières gouttes présentaient nettement l'odeur de l'acétone sans que ce corps pût y être décelé.

Dès les premières distillations fractionnées, on voit que la presque totalité de la fraction passe entre 155° et 160°. Ce n'est qu'après une vingtaine de fractionnements, dont les derniers sur

du sodium, qu'on obtient les données représentées dans le tableau suivant :

	Poids.	P. S. à 20°.	P. R. pour 100 mm.
I. De 154 à 156°.....	13,120 ^{kg}	0,8585	+ 4°31'
II. De 156 à 158°.....	0,225	0,8585	+ 2,0
III. De 158 à 162°.....	0,022	0,8595	+ 0,28
IV. De 162 à 165°.....	0,120	0,8605	— 2,20
V. De 165 à 168°.....	0,012	0,8570	— 2,48
VI. De 168 à 172°.....	0,060	0,8525	— 4,0
VII. De 172 à 176°.....	0,010	0,8550	— 0,36
Pertes.....	0,276	»	»
	13,845		

Au simple examen de ces chiffres, on voit qu'en dehors de la fraction I (154°-156°) qui présente les constantes du pinène, les autres ne sont encore que des mélanges formés de ce terpène et d'autres existant dans l'essence en quantité si faible, qu'il est impossible de chercher à les séparer complètement par distillation fractionnée. Il ne reste donc qu'à essayer de les caractériser par leurs dérivés respectifs.

Pour cela nous remarquerons que les données relatives au poids, au poids spécifique et au pouvoir rotatoire concordent pour attirer l'attention sur trois fractions, les fractions I, IV et VI.

Fraction I (154°-156°). — Cette fraction est constituée par du pinène, comme l'ont reconnu avant moi MM. Umney et Bennett, qui en ont préparé le chlorhydrate. J'ai obtenu sans peine le nitrosochlorure fusible à 103°.

Fraction IV (162°-165°). — Cette fraction, qui, ainsi que la suivante, n'a pas été étudiée, a été traitée par le mélange acétosulfurique en vue d'y déterminer le camphène par sa transformation en isobornéol. Mais je n'ai obtenu tout d'abord qu'un produit final butyreux qui sentait l'isobornéol, mais d'où il n'a pas été possible de retirer un corps cristallisé. Reprenant alors l'opération toute entière, j'ai séparé par distillation fractionnée le mélange des corps obtenus après l'éthérification. J'ai obtenu ainsi quelques grammes d'un éther bouillant entre 105° et 115° sous 15 mm. qui, saponifié à la manière ordinaire, a donné des grumeaux d'isobornéol. Ceux-ci, filtrés et recristallisés plusieurs fois dans l'éther de pétrole fondaient bien à 212° en tube fermé. La présence du camphène est donc démontrée, et ce serait du camphène gauche, d'après le sens du pouvoir rotatoire de la fraction. On voit, d'après les détails qui précèdent combien la teneur dans l'essence en est faible. La frac-

tion 162°-165° était de 120 grammes, si l'on suppose qu'elle contient 10 0/0 de camphène, cela ne fait pas tout à fait un pour mille de l'essence primitive.

Fraction VI (168°-172°). — Comme la précédente, cette fraction contient un terpène dont la quantité semble être aussi faible. Dissoute dans l'éther de pétrole et traitée par le NO^2Na et l'acide acétique, peu à peu, en refroidissant, cette fraction a donné un précipité floconneux de nitrite. Une fois essoré, lavé à l'eau et à l'alcool méthylique, le précipité a été dissout dans le chloroforme et reprécipité par l'alcool méthylique. Les cristaux obtenus avaient un point de fusion situé vers 101°. Malgré l'écart existant entre ce nombre et le chiffre admis autrefois (105°) pour le nitrite de phellandrène, il ne saurait y avoir de doute sur la présence de ce terpène dans l'essence, surtout depuis que O. Schreiner a démontré que le phellandrène forme au moins trois nitrites qui sont toujours plus ou moins mélangés. Du reste, à titre de contre-épreuve, les mêmes opérations étaient faites sur la fraction d'essence de badiane reconnue comme contenant du phellandrène (170-174°), et le produit obtenu, d'aspect absolument semblable, n'avait pas un point de fusion plus satisfaisant.

Les fractions intermédiaires entre les trois dont je viens de parler, contiennent peut-être d'autres terpènes en très faible quantité. En particulier, la fraction VII (172°-176°) a donné, traitée par le brome, un dépôt de cristaux, mais si faible qu'il n'est pas permis de conclure à la présence du limonène ou du dipentène. Du reste, il est très possible qu'il se soit formé des traces de dipentène aux dépens du phellandrène au cours des distillations répétées.

En résumé, le poids spécifique de l'essence de « *Juniperus phœnicea* » peut s'abaisser, suivant l'âge de l'arbuste et le mode de distillation, jusqu'à 0.867 à 15°, et le pouvoir rotatoire à $+ 2^\circ 54'$. Cette essence renferme comme terpènes, en outre du pinène déjà reconnu, des traces de camphène et de phellandrène.

La seconde grande fraction, contenant les corps bouillant au-dessus de 180°, est encore à l'étude.

(Laboratoire de recherches de la Maison Lautier Fils, à Grasse.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Rectification à une note sur l'oxyde salin de nickel ; BAUBIGNY (*C. R.*, t. 142, p. 154 ; 15.1.1906). — Pour la rédaction d'une précédente note (Voir *Bulletin*, t. 35, p. 252), l'auteur s'était fié à la traduction, donnée par le *Chemisches Centralblatt*, d'un mémoire de Bellucci et Clavari.

Cette traduction ayant été reconnue inexacte et le mémoire original des savants italiens ne contenant pas les conclusions qui avaient motivé la précédente note, celle-ci n'a plus d'objet.

R. MARQUIS.

Contribution à l'étude de l'anhydride sélénieux ; AESCHNER de CONINCK (*C. R.*, t. 142, p. 571 ; 5.3.1906). — On trouvera dans ce mémoire : 1° les densités de diverses solutions aqueuses de SeO_2 ; 2° la solubilité de ce corps dans l'eau, l'alcool, l'alcool méthylique, l'acétone, l'acide acétique ; 3° diverses réactions de l'anhydride sélénieux. L'acide azotique le transforme à chaud en acide sélénique. L'acide sulfurique, à l'ébullition, le transforme surtout en sulfoxyde de sélénium SeSO_3 , en même temps qu'il se forme un peu de H_2Se et du Se amorphe. Avec PCl_5 , il y a formation de SeCl_4 . Avec PCl_3 , il y a réduction en sélénium amorphe. De même avec l'hydrazine et l'hydroxylamine.

R. MARQUIS.

Sur les iodomercurates de calcium et de strontium ; A. DUBOIN (*C. R.*, t. 142, p. 573 ; 5.3.1906). — L'auteur a pu obtenir l'iodomercurate de calcium $\text{CaI}^2.\text{HgI}^2.8\text{H}_2\text{O}$, en aiguilles transparentes, par évaporation lente à l'air libre, d'une solution ayant la composition suivante (à 9°,5) Ca : 3.97 0/0, Hg : 21.84-21.57 0/0, I : 52.8 0/0, Eau : 21.39-21.66 0/0. La densité à 0° de cet iodomercurate est 3.25.

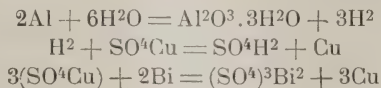
L'iodomercurate de strontium $\text{StI}^2.\text{HgI}^2.8\text{H}_2\text{O}$ a été préparé en refroidissant légèrement une solution saturée à 16°,5, alternativement d'iodure mercurique et d'iodure de strontium. Sa densité à 0° est 4.66.

Un second iodomercurate de strontium a été obtenu en évapo-

rant lentement une liqueur ayant la composition suivante : St : 7.85 0/0, Hg : 21.22 0/0, I : 50.44 0/0, Eau : 20.49 0/0.

Il se forme des dépôts successifs ayant même composition (calculé, St : 9.32, Hg : 21.28, I : 54.06, Eau : 15.32), mais dont la densité va en diminuant : 3.36, 3.29, puis 3.22. R. MARQUIS.

Nature de la décomposition d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre par quelques alliages d'aluminium ; H. PÉCHEUX (*C. R.*, t. 142, p. 575 ; 5.3.1906). — L'auteur établit quantitativement, par la mesure de l'hydrogène dégagé et la pesée du cuivre obtenu, que la décomposition d'une solution de sulfate de cuivre par un alliage du bismuth-aluminium, limé sur sa surface, est représentée par les équations suivantes :



Dans le cas d'un alliage Mg-Al, l'hydrogène dégagé est produit par l'action du magnésium sur l'eau, le cuivre déposé provient uniquement de la décomposition de SO^4Cu par Al.

Les alliages Sn-Al, limés sur leur surface, décomposent aussi la solution aqueuse de SO^4Cu , mais cette décomposition s'arrête rapidement. R. MARQUIS.

Sur le dosage du cadmium ; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 142, p. 577, 5.3.1906). — On sait que le sulfure de cadmium précipité entraîne toujours une petite quantité du sel à partir duquel il a été formé. Cette circonstance complique beaucoup le dosage.

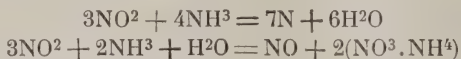
L'auteur a observé que le sulfure de cadmium, et surtout la variété cristalline obtenue par précipitation à chaud, n'est pas décomposé par les matières organiques. On peut donc incinérer le filtre sur lequel on l'a recueilli, et porter le tout à 500° pour brûler le squelette de charbon, sans qu'il y ait perte de métal.

Si on tient compte de ce que le sulfure et le sulfate ne réagissent l'un sur l'autre qu'à une température bien supérieure à 500°, il s'ensuit une méthode rapide et précise de dosage du cadmium à partir du sulfate. Il suffit, après incinération du filtre, de transformer le sulfure en sulfate dont la pesée constitue une excellente base de dosage.

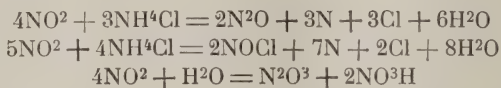
Suivent les chiffres justificatifs.

R. MARQUIS.

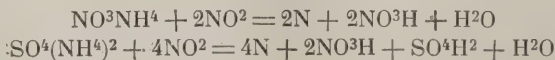
Action du peroxyde d'azote sur l'ammoniac et quelques sels ammoniacaux ; BESSON et ROSSET (*C. R.*, t. 142, p. 633 ; 12.3.1906). — Le gaz ammoniac sec réagit énergiquement sur le peroxyde d'azote. Il convient d'opérer la réaction en faisant arriver du gaz ammoniac sec refroidi à -20° sur du peroxyde d'azote également refroidi. Il se forme de l'azotate d'ammoniaque, de l'azote et de l'oxyde azotique :



Il se forme aussi une petite quantité d'azotite d'ammoniaque. Le peroxyde d'azote réagit lentement sur NH^4Cl . Il faut chauffer quelque temps à 100° . La réaction est complexe, elle est exprimée par les équations suivantes :



L'action du peroxyde d'azote sur le sulfate et sur l'azotate d'ammoniaque est plus simple :



R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 141. — Action de l'oxyde de carbone au rouge sur la vapeur d'eau, et réaction inverse de l'hydrogène sur l'acide carbonique. — Applications aux phénomènes volcaniques ; par M. Armand GAUTIER.

Les réactions élémentaires qui se produisent dans les profondeurs du globe, réactions d'où résultent la formation continue des roches primitives et les phénomènes éruptifs ont été, jusqu'ici, principalement déduites de l'observation des faits naturels. Elles me semblent pouvoir être soumises aussi au contrôle expérimental.

En 1901, j'ai établi que, chauffées au rouge, les poudres de toutes roches primitives (granits, porphyres, gneiss, diorites, gabbros, etc.), poudres préalablement desséchées à 200°, perdent encore, vers 500 à 600°, une notable quantité d'eau de combinaison de 0,7 à 7 0/0, lorsqu'on les porte au rouge). Dès qu'elle est ainsi devenue libre, cette eau réagissant sur les matériaux rocheux, en dégage une quantité très notable de gaz ; chose inattendue, *ces gaz ont la composition des gaz volcaniques*. Ils sont formés de CO, CO², H, azote, argon, avec un peu de méthane, d'hydrogène sulfuré quelquefois et des traces d'ammoniaque (1).

Les gaz ainsi formés réagissent à leur tour sur eux-mêmes, comme je me propose de le montrer. Je me bornerai dans cette note à examiner l'action que la vapeur d'eau peut exercer ultérieurement au rouge sur l'oxyde de carbone et la réaction inverse de l'acide carbonique et de l'hydrogène qui se forment dans ces conditions.

Action de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau au rouge. — Déjà, en 1883, M. Maquenne se fondant sur des considérations

(1) C. R., t. 132, p. 60 et 189, et Bull. Soc. chim., 3^e série, t. 25, p. 402.

thermiques avait prévu et démontré la décomposition de la vapeur d'eau par l'oxyde de carbone en présence de l'effluve ou de la mousse de platine à température relativement peu élevée. Il observa la formation de l'hydrogène et de l'acide carbonique, mais ne chercha pas si cette réaction se limite (1).

En 1901, M. Boudouard étudiant l'équilibre qui peut s'établir au rouge entre l'acide carbonique et l'hydrogène d'une part, l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau qui se forment, de l'autre, trouva que le rapport $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ varie aux diverses températures que l'on maintient, un temps suffisant pour que s'établisse l'équilibre. Ce rapport est de 0,77 à 1100°, de 0,91 à 1200°, par exemple (2).

Enfin, M. Oscar Hahn, à propos de la production du gaz dit *gaz à l'eau* (action de la vapeur d'eau sur le coke incandescent), étudia l'équilibre qui s'établit entre CO , H_2O , CO_2 et H_2 , et détermina le coefficient $K = \frac{\text{CO} \times \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \times \text{H}_2}$ aux diverses températures (3). Ce coefficient, variable pour chaque température est le suivant :

Températures.	K.
686°	0,84
886°	1,197
986°	1,571
1086°	1,95
1205°	2,13

J'ai essayé de me placer dans des conditions intermédiaires plus conformes à la réalité de faits géologiques où les gaz formés circulent avec quelque rapidité à travers les failles terrestres.

Quand on chauffe au rouge vif (1200 à 1250°, température de fusion des laves) un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau, avec excès variable de cette dernière, l'hydrogène de l'eau est mis en liberté avec formation d'un volume presque égal, quoi-

(1) *Bull. Soc. chim.* (2^e série), t. 39, p. 308.

(2) *Bull. Soc. chim.* (3^e série), t. 25, p. 484.

(3) Les valeurs CO , H_2O , CO_2 et H_2 sont ici exprimés en poids tels qu'ils résultent de l'analyse des gaz sortant de l'appareil, M. Hahn les faisait circuler avec une extrême lenteur; il est parti, soit du mélange $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, soit inversement du mélange $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. (Voir ses recherches au *Zeitsch. f. physikalische Chemie*, t. 42, p. 70; t. 44, p. 513 et t. 48, p. 735). L'équation :

$$\text{CO} \times \text{H}_2\text{O} = K \times \text{CO}_2 \times \text{H}_2$$

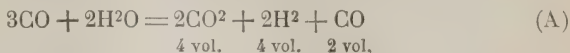
répond, on le sait, à la loi dite des masses actives.

que toujours un peu plus faible, d'acide carbonique. Avec une vitesse de circulation de un litre environ du mélange à l'heure la réaction se poursuit à travers le tube de porcelaine où passent les gaz, jusqu'à ce que le volume d'hydrogène produit soit à peu près le double de celui de l'oxyde de carbone en présence. Voici, quelques analyses des gaz ainsi obtenus :

Action de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau à 1200°

	Commencement.	Fin.	Autre expérience.
CO ²	34,43	36,63	37,88
H	38,31	39,80	38,89
CO	20,30	21,60	22,47
Azote de l'air....	7,26	1,05	0,75

Ces nombres conduisent à l'équation :



Cette équation ne varie pas sensiblement si l'on fait varier la quantité d'eau introduite, pourvu qu'elle soit en excès ; elle peut même être en grand excès. Mais la limite obtenue par M. Boudouard dans le cas statique $\left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} = 0,91 \text{ à } 1200^\circ\right)$ a été dépassée dans mes expériences.

J'ai soigneusement constaté que l'eau recueillie ne contient pas la moindre quantité appréciable d'aldéhyde formique. Cette eau a toutefois une *très légère* odeur empyreumatique ; elle est à peine sensiblement acidule et paraît dissoudre une trace d'acide formique. Je rappelle que M. Maquenne en chauffant à 250-300°, en présence de la vapeur d'eau de l'oxyde de carbone, soit directement, soit surtout en présence des corps poreux, a constaté la formation de ce même acide. Cette production d'acide formique se produirait donc depuis 250° jusqu'au rouge vif. Elle se réalise certainement au cours des phénomènes volcaniques partout où l'oxyde de carbone rencontre la vapeur d'eau aux environs du rouge. Je rappelle que M. Fouqué a signalé ce corps dans le gaz des volcans de Santorin, et on l'a reconnu dans quelques eaux minérales chaude (Brükenau, Prinzhoffen, Marienbad...).

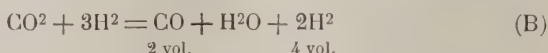
Action de l'hydrogène, au rouge, sur l'acide carbonique. — Les faits qui précèdent montrent que dans ces conditions expérimentales de circulation des gaz et de température élevée, la réduction de l'eau par l'oxyde de carbone donne un volume d'hydrogène égal

environ au double de celui de l'oxyde de carbone. C'est que l'hydrogène tendant à réduire l'acide carbonique qui se forme en même temps, reproduit inversement de l'oxyde de carbone; et cette réaction ne s'arrête, ou devient très lente, que lorsque le volume de ce dernier est devenu moitié de celui de l'hydrogène.

Pour m'en assurer, j'ai fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge blanc (1 300° environ) un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène secs à volumes à peu près égaux, après avoir fait au préalable le vide dans tout l'appareil. J'ai recueilli bientôt ainsi une quantité d'eau notable. Elle a été de près de 5 gr. dans une de mes expériences. Après avoir été privés de leur vapeur d'eau à leur sortie du tube incandescent, les gaz passaient dans un barboteur à potasse pour arrêter l'acide carbonique introduit en excès. Ainsi privés de ce dernier gaz, ils répondaient à la composition suivante :

CO.....	31,20
H.....	65,62
Az (de l'air).....	2,53
Eau formée.....	4,50

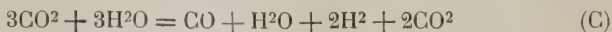
On voit donc : 1° que l'hydrogène réduit abondamment l'acide carbonique à haute température pour former de l'eau (1) ; 2° que dans ces conditions de vitesse, et de même que dans le cas où l'on fait agir l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau, la réaction se limite, ou devient extrêmement lente, aussitôt que le volume d'oxyde de carbone produit est égal à la moitié environ du volume de l'hydrogène présent. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :



L'équation (A) ci-dessus montre que la réaction de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau semble s'arrêter aussitôt que le volume de l'hydrogène formé est égal au double de celui de

(1) Cette réduction de l'acide carbonique par l'hydrogène aux hautes températures, citée déjà dans le vieil ouvrage de Gmelin-Kraut (t. 1, p. 2 et 78), a été étudiée depuis, en particulier par Pistor et Naumann, qui, au-dessous de 600°, n'ont pas trouvé d'oxyde de carbone formé par action de l'hydrogène sur l'acide carbonique (*D. ch. G.*, t. 18, p. 2724). Ces auteurs font observer toutefois que Traube a trouvé de l'oxyde de carbone dans un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène où il faisait éclater une série d'étincelles électriques, alors disent-ils, que l'inverse ne se produit pas, l'oxyde de carbone humide ne donnant pas d'acide carbonique dans ces conditions. (Voir *D. ch. G.*, t. 18, p. 1891 ; 1885).

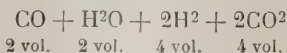
l'oxyde de carbone régissant, moitié lui-même de celui de l'acide carbonique. En volume introduisant cette condition dans l'équation (B) où ces mêmes corps, vapeur d'eau, hydrogène, oxyde de carbone et d'acide carbonique sont en présence, nous auront en ajoutant simplement 2CO^2 aux deux membres :



Si l'on veut tenir compte de la vapeur d'eau, ces mêmes conditions d'équilibre, seront introduites dans l'équation (A) en ajoutant H^2O à ses deux membres. Cette équation (A) devient ainsi :



Les deux équations (C) et (D) montrent que leur système commun



où la somme des volumes des gaz réducteurs est la même que celle des gaz oxydants est celui vers lequel tendent au rouge, dans ces conditions de température et de vitesse de circulation des gaz, les mélanges d'oxyde de carbone, de vapeur d'eau, d'acide carbonique et d'hydrogène, soit que l'on parte du système de ces quatre gaz réunis en proportions très variables, soit que l'on soit en présence des mélanges plus simples, *oxyde de carbone*, et *vapeur d'eau* ou *acide carbonique* et *hydrogène*.

On a vu que dans l'état statique et quels que soient les volumes relatifs de ces quatre gaz leur état d'équilibre à haute température est donné par la loi des *masses actives* :



Ces remarques éclairent en partie les phénomènes volcaniques. On vient de montrer qu'elles expliquent l'existence de l'acide formique dans les gaz éruptifs et dans quelques eaux de cette origine. Elles font aussi comprendre pourquoi l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'hydrogène et la vapeur d'eau s'accompagnent toujours dans les produits gazeux des volcans. Il suffit pour cela que l'eau émise au rouge par les roches primitives et l'oxyde de carbone provenant de cette même réaction ou provenant du feu central viennent à se rencontrer à haute température ; il suffit simplement aussi que l'acide carbonique et l'hydrogène qui s'exhalent des profondeurs atteignent la température du rouge.

Mais il intervient dans le cas des phénomènes géologiques un

autre facteur, à savoir, la présence, dans les roches où se passent ces réactions, des sels ferreux que la vapeur d'eau tend à décomposer, comme je l'ai établi en 1900, en donnant des peroxydes de fer et de l'hydrogène. Entre les gaz ayant cette origine, ceux qui proviennent du noyau central et ceux que dégagent les roches cristalliniennes aussitôt que, grâce à l'élévation de la température ambiante, leur eau de constitution est mise en liberté, il s'établit des réactions réciproques et limitatives telles que partout où l'hydrogène est en excès, il réduit les peroxydes à l'état de protoxyde ou de métal, et il décompose l'acide carbonique lui-même, en produisant de l'eau et de l'oxyde de carbone ; tandis que réciproquement, cette eau, dès qu'elle devient prépondérante, transforme au rouge, les protoxydes en peroxydes, les silicates ferreux en silicates ferriques, et l'oxyde de carbone en acide carbonique.

Si, comme je pense l'avoir établi, l'émission d'oxyde de carbone et d'hydrogène venus des profondeurs du globe est un phénomène géologique continu, la réaction de ces deux corps sur les oxydes réductibles et sur leurs silicates suffit à expliquer la production incessante d'acide carbonique et de vapeur d'eau qui s'échappent, avec l'hydrogène et l'azote, par toutes les fissures des strates terrestres et par la bouche de tous les volcans.

La vapeur d'eau n'agit pas seulement sur les composés oxygénés ; son action sur les sulfures et celle de l'hydrogène sulfuré sur les composés contenant de l'oxygène, nous a conduit à des observations qui nous semblent devoir éclairer vivement l'ensemble des phénomènes du volcanisme. Nous les ferons connaître ultérieurement.

N° 142. — Action de la vapeur d'eau, au rouge, sur quelques sulfures. Production de métaux natifs ; par M. Armand GAUTIER.

Puisque la vapeur d'eau oxyde, au rouge, les silicates ferreux (1) et l'oxyde de carbone lui-même qu'elle transforme en acide carbonique (2), j'ai pensé qu'elle pourrait oxyder aussi les sulfures métalliques, et l'hydrogène sulfuré lui-même provenant de leur décomposition. C'est ce que l'expérience a vérifié, en effet. Les réactions qui prennent ainsi naissance, réactions quelquefois très imprévues dans leurs détails secondaires, me semblent éclairer d'un jour

(1) *C. R.* t. 132 ; p. 60 et 189 et *Bull. Soc. Chim.* (3) t. 25 ; p. 402.

(2) *C. R.* t. 142 ; p. 1382 et *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 35 ; précédent mémoire.

très nouveau plusieurs circonstances encore inexpliquées des phénomènes volcaniques.

A. — *Action de la vapeur d'eau sur les sulfures métalliques.* — Il faut distinguer ici l'action de la vapeur d'eau sur les sulfures des métaux qui décomposent l'eau de celle qu'elle exerce sur les sulfures dont le métal (Cu, Ag) n'a pas cette propriété.

J'ai montré dans un travail qui date de quelques années (1) que les sulfures de fer se transforment en présence de la vapeur d'eau, vers le rouge naissant, en oxyde magnétique, Fe^3O^4 tandis qu'il se dégage de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré et un peu de soufre. La réaction principale répond à l'équation :



Le gaz ainsi dégagé contenait, dans une expérience pour cent volumes :

$$\text{H} = 76 \text{ à } 65; \text{H}^2\text{S} = 22 \text{ à } 32.$$

Si l'on chauffe beaucoup plus fortement, et si la vapeur d'eau surchauffée est surabondante, il apparait de l'acide sulfureux et du soufre. Nous reviendrons plus loin sur cette réaction secondaire exercée au rouge vif par la vapeur d'eau qui se forme sur l'hydrogène sulfuré.

L'action que la vapeur d'eau, à haute température, exerce sur les sulfures des métaux qui ne la décomposent pas au rouge est très différente.

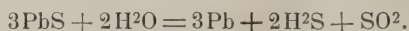
J'ai fait agir la vapeur d'eau surchauffée sur de la galène PbS placée dans des nacelles de biscuit. Tout l'appareil étant d'abord bien purgé d'air, je chauffais au rouge vif et lançais en même temps un courant de vapeur d'eau surchauffée. Dans ces conditions, la galène se volatilise lentement dès le rouge naissant et va cristalliser en aval du tube. Elle est, le plus souvent accompagnée d'un peu de sulfate de plomb. Il ne se dégage aucun gaz en quantité mesurable; il ne se fait qu'une trace d'acide sulfureux. Un peu de soufre distille en avant du tube.

Après refroidissement dans la vapeur d'eau, on trouve dans la nacelle une masse de plomb métallique, mélangé seulement d'un peu de sulfure (2).

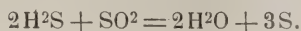
(1) *Bull. Soc. Chim.* (1901), t. 25, p. 408.

(2) 0^{re}, 48 de ce mélange a donné : Pb, 0,4715 ; S, 0,0085, soit 98,2 p. 0/0 de plomb.

La réaction de la vapeur d'eau sur la galène peut donc s'exprimer initialement par l'équation :



Mais l'acide sulfureux qui tend à se former et dont on a, du reste, constaté, comme on l'a dit plus haut, un très léger dégagement durant toute la réaction, décomposant l'hydrogène sulfuré à mesure qu'il se forme, donne du soufre et de l'eau suivant l'équation bien connue :



De telle sorte qu'en définitive, en présence de la vapeur d'eau, le sulfure de plomb se comporte comme s'il se dissociait en plomb métallique et soufre. Toutefois, grâce à sa volatilité, une partie notable de la galène échappe à cette réaction qui est loin d'être instantanée.

Quant à la très faible quantité de sulfate de plomb qui se dépose en avant avec la galène volatilisée, dans les parties les plus froides du tube, ce sel provient de l'action secondaire bien connue :



réaction qui explique le transport apparent de ce sulfate. On sait, d'ailleurs, que le gaz sulfureux humide donne au rouge un peu de soufre et d'acide sulfurique (1). En somme, cette curieuse réaction nous montre la production d'un métal natif en partant de son sulfure et par simple action réductrice de la vapeur d'eau au rouge, conditions qui sont celles que la nature a réalisées autrefois dans les profondeurs des terrains primitifs. Elle nous montre aussi l'une des origines du soufre natif tel qu'il se dégage des fissures des roches volcaniques.

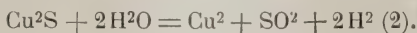
Il nous a paru particulièrement intéressant de savoir si la vapeur d'eau chasserait au rouge le soufre des sulfures de cuivre ou d'argent, et mettrait ces métaux en liberté tels qu'ils se rencontrent si souvent, à l'état natif.

J'ai donc fait réagir, au rouge vif, la vapeur d'eau sur le sulfure

(1) Voir *Dictionnaire* de Wurtz, t. 2; p. 1607. Il semblerait même se faire au cours de cette réaction un peu d'oxygène libre, ce qui pourrait expliquer peut-être la présence, toutefois encore incertaine, de ce gaz quelquefois signalé dans les émanations volcaniques.

cuvreuse Cu^2S , le seul qui soit stable à haute température. Il avait été placé dans une nacelle de magnésie, introduite elle-même dans un tube de porcelaine de Berlin vernissé sur ses deux faces. Après avoir fait soigneusement le vide dans tout l'appareil, on chauffe le tube au rouge blanc et l'on fait passer un courant de vapeur d'eau surchauffée. Contrairement à ce qui se produit avec la galène, on constate bientôt un abondant dégagement de gaz acide sulfureux mélangé d'hydrogène, sans trace d'hydrogène sulfuré. Après refroidissement, la nacelle contient une matière noire fondue, englobant une masse métallique hérissée de courtes aiguilles de cuivre cristallisé qui viennent pointer à la surface. Grâce à un broiement ménagé on peut séparer les deux substances. La matière noire se pulvérise aisément, le cuivre métallique et brillant s'aplatit seulement et peut être extrait à la pince. C'est du cuivre rouge pur cristallisé en feuilles de fougère. La matière noire n'est autre que le protosulfure initial dont une partie fondue est restée dans la nacelle (1).

Ainsi dans cette réaction, il se fait seulement du cuivre métallique, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène :



L'argyrose Ag^2S et les autres sulfures donnent lieu à la même réaction et plus facilement encore; il se fait de l'argent métallique de l'acide sulfureux et du soufre libre.

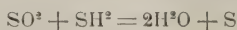
On sait, qu'on trouve souvent dans la nature l'argent natif à côté de son sulfure, on sait aussi que l'argent est, dans bien des cas, associé au cuivre natif, les deux métaux s'étant produits simultanément par l'action de la vapeur d'eau, au rouge, sur le mélange de leurs sulfures.

b. Action de la vapeur d'eau au rouge, sur l'hydrogène sulfuré.
— Il m'a paru intéressant de généraliser ces recherches et d'examiner l'action, au rouge vif, de la vapeur d'eau sur le sulfure d'hydrogène lui-même.

A travers un tube de Berlin muni à sa sortie d'un ballon tubulé bien refroidi pour condenser la vapeur d'eau qui peut se former et arrêter le soufre, j'ai fait passer, au rouge blanc, un

(1) Son analyse a donné pour 1^{er}, 252 : Cu, 1.006 : S, 0,259, composition qui répond exactement à Cu^2S .

(2) Il se fait en même temps une faible quantité de soufre, du à la réaction connue :



courant d'hydrogène sulfuré chargé de vapeur d'eau, après avoir pris la précaution de chasser, au préalable l'air de l'appareil. Au bout de quelques heures de chauffe, on retire du ballon tubulé, placé à l'extrémité du tube de porcelaine, avec du soufre en partie émulsionné, en partie précipité, une solution d'acide sulfureux mélangée d'acide sulfurique et d'une trace de composés thioniques. Les gaz recueillis avaient la composition suivante modifiée évidemment par la dissolution dans l'eau de condensation d'une partie de l'acide sulfureux qui se forme :

	Début.	Fin.
SO ²	17,0	9,9
H ²	82,8	90,0
Azote	trace	trace

Ainsi, dans ce cas, comme dans celui du sulfure de cuivre, nous voyons le soufre de l'hydrogène sulfuré, oxydé au rouge par la vapeur d'eau, passer en majeure partie à l'état d'acide sulfureux, tandis que l'élément électronégatif est mis en liberté.

La présence de l'acide sulfureux dans les émanations volcaniques s'explique donc, de la façon la plus simple, par le déplacement et l'oxydation du soufre des sulfures métalliques et métalloïdiques, au rouge, par la vapeur d'eau provenant elle-même, du moins en partie, de la distillation des roches. Il n'est nul besoin de faire intervenir, comme on l'a fait le plus souvent jusqu'ici, pour expliquer la formation des acides sulfureux et sulfurique trouvés dans ces émanations, l'action de l'oxygène de l'air pénétrant dans les profondeurs et allant oxyder les sulfures, l'hydrogène sulfuré et le soufre lui-même (1).

C'est là une idée tout à fait inutile et inacceptable.

L'acide sulfureux est le produit principal de l'action de la vapeur d'eau agissant au rouge sur le soufre, les sulfures métalliques et l'hydrogène sulfuré lui-même. L'oxygène de l'eau

(1) L'opinion que je combats ici était celle de Ch. Sainte-Claire Deville ; c'est, encore aujourd'hui, l'opinion de la plupart des géologues. Je me borne à citer à cet égard un passage d'un mémoire du professeur E. Suess, dont personne ne méconnaît la grande autorité, dans les questions de volcanisme, il écrit, dans une conférence assez récente, *Ueber heisse Quellen*, p. 10 : « C'est ainsi qu'on arrive à la conclusion que les cheminées des volcans sont des régions dans lesquelles se produisent en grand des phénomènes d'oxydation et que, c'est seulement dans les horizons supérieurs que se forme une grande partie de ces composés chimiques que nous appelons *produits volcaniques* ; ainsi comme l'acide sulfureux, et autres combinaisons semblables qui se produisent seulement au contact de l'atmosphère, ou du moins dans les zones les plus élevées de la cheminée volcanique, c'est aussi le cas de l'eau. »

et des oxydes suffit à la formation de cet acide. Sa décomposition partielle aux hautes températures et dans ces conditions, avec formation d'une petite quantité d'acide sulfurique, explique l'existence assez fréquente de ce dernier corps, à l'état libre, dans plusieurs eaux d'origine éruptive.

On remarquera que la formation d'hydrogène est complémentaire de celle de l'acide sulfureux, et ces deux gaz se dégagent, en effet, à la fois par tous les événements volcaniques.

N° 143. — Action de l'hydrogène sulfuré sur quelques oxydes métalliques et métalloïdiques à haute température. — Applications aux phénomènes volcaniques et à la genèse des eaux thermales ; par M. Armand GAUTIER (1).

Le gaz hydrogène sulfuré se développe et réagit dans les profondeurs des couches terrestres depuis les hautes températures qui sont celles des laves fondantes, jusqu'à la température ambiante des couches superficielles. J'ai montré (2) que ce gaz H^2S résulte de l'action de la vapeur d'eau au rouge sur les sulfures des métaux qui décomposent l'eau ; qu'il se produit en faible proportion lors qu'on chauffe dans le vide la poudre des roches primitives (granits, prophyres, diorites, etc.) (3) ; enfin qu'il prend naissance chaque fois que l'hydrogène et la vapeur de soufre le rencontrent aux environs du rouge. Aussi le rencontre-t-on fréquemment dans les émanations volcaniques.

Étant donnée la présence constante ou presque constante de l'hydrogène sulfuré dans les régions inférieures du globe, il importe de savoir comment il se conduit au rouge, en présence des oxydes métalliques et métalloïdiques tels que Fe^2O^3 , Al^2O^3 , SiO^2 , CO^2 , CO , H^2O qu'il rencontre partout et à haute température dans ces profondeurs.

A. — Action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de fer. — On sait qu'au rouge naissant la vapeur d'eau en excès, en agissant sur les sulfures de fer, les transforme en oxyde magnétique Fe^3O^4 avec mise en liberté d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré.

La réaction au rouge blanc de l'hydrogène sulfuré agissant en

(1) Quelques-uns des résultats indiqués dans cette note sont conformes à ceux qui avaient été déjà annoncés déjà par V. Régnault dans un mémoire de 1836 [Voir *Ann. Chim. Phys.* (2^e série), t. 62, p. 337].

(2) Voir le précédent mémoire et *C. R.*, t. 42, p. 1464.

(3) *C. R.* t. 132, p. 60 et 191.

masse sur les oxydes de fer est inverse de la précédente. Il se fait du sulfure de fer FeS mélangé quelquefois d'un sous-sulfure, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux et de l'hydrogène libre. Voici d'ailleurs (abstraction faite de l'hydrogène sulfuré qu'on envoyait dans l'appareil) trois analyses de gaz obtenus par action de H^2S sur des quantités variables d'oxydes de fer Fe^2O^3 et Fe^3O^4 :

	I	II	III
	Action sur Fe^2O^3 .		Action sur Fe^3O^4 .
SO^2	11,23	11,86	82,66
H^2	88,34	85,05	17,15
Azote (de l'air)...	0,45	2,08	0,16

Dans la nacelle on trouve du sulfure de fer FeS mélangé d'un peu d'un sous-sulfure de fer, mais pas réduit. En effet, pulvérisé et attaqué à chaud par une solution concentrée d'acide borique, le sulfure de fer qui reste dans la nacelle ne donne pas, à chaud, d'hydrogène libre.

Ce sulfure analysé a donné $\text{Fe}=64,57$; $\text{S}=35,45$, au lieu de $\text{Fe}=63,63$; $\text{S}=36,36$ que demande le protosulfure FeS .

La réaction de H^2S sur le peroxyde de fer à haute température peut donc s'exprimer par l'équation :



Chose remarquable, dans toutes ces réactions où de l'acide sulfureux prend naissance au rouge vif, il se fait toujours un peu d'acide sulfurique. On connaît l'équation $2\text{SO}^2 = \text{SO}^3 + \text{O} + \text{S}$. Pour doser les acides sulfureux et sulfurique ainsi formés et les séparer de l'hydrogène sulfuré en excès, nous avons eu la pensée de faire barboter les gaz, à leur sortie du tube porte au rouge, dans une solution à 10 0/0 d'acétate de baryum. Ce réactif retient la totalité des acides sulfureux et sulfurique, tandis que les autres gaz se dégagent. A la fin de l'expérience, on lave le précipité barytique à l'abri de l'air, et finalement on le traite par une solution étendue d'acide chlorhydrique. On dissout ainsi le sulfite qu'on peut alors titrer à l'iode, tandis que reste à l'état soluble, le sulfate mêlé d'un peu de soufre qu'on n'a plus qu'à laver, calciner et peser.

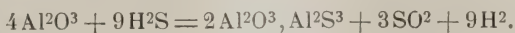
La quantité d'acide sulfurique qui se forme dans ces conditions a été trouvée de 1 volume pour 18, 2 volumes de gaz total. Quoique en proportion faible, il est remarquable de voir l'acide sulfurique se produire ainsi à chaud et à l'abri de tout accès de l'air. L'acide

sulfurique qu'on trouve dans les gaz et eaux volcaniques ne paraît pas avoir d'autre origine. On sait que cet acide, à l'état libre, a été signalé par J.-B. Boussingault dans les eaux du Rio Vinagre qui sortent du volcan de Puracé (1); par Leschenault, dans l'eau du lac du cratère Idienne à Java; par Lœwy (2), dans l'eau thermale du Parama de Ruiz (Amérique du Sud), et même à certaines époques dans les eaux de la mer qui baigne les îles volcaniques de Mylos et de Santorin (3).

B. — *Action de H^2S sur Al^2O^3 .* — Nous allons y revenir à propos de l'action de l'hydrogène sulfuré sur la silice et les silicates.

C. — *Action de l'hydrogène sulfuré au rouge sur la vapeur d'eau.* — Cette action a été déjà étudiée par nous (4). Je rappelle qu'il en résulte de l'acide sulfureux et de l'hydrogène libre, avec une très faible proportion d'acide sulfurique.

D. — *Action de l'hydrogène sulfuré sur la silice, l'alumine et les silicates d'aluminium à haute température.* — En 1888 et 1901, nous avons montré comment le soufre, quand il est uni comme dans CS^2 ou H^2S à un élément électropositif, agit sur l'alumine et les silicates. Dans ces cas, tout ou partie de l'oxygène de ces derniers corps est remplacé par du soufre tandis qu'il se dégage de l'acide sulfureux et de l'hydrogène, et qu'il se fait de l'oxysulfure de carbone si le sulfure de carbone est le réducteur employé. Avec la silice, il se forme du sulfure et de l'oxysulfure de silicium SiO^2, SiS^2 . Avec l'alumine, on obtient l'oxysulfure Al^2O^3, Al^2S^2 . La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



Dans ces conditions, les silicates alumineux naturels subissent eux mêmes partiellement, la substitution du soufre à leur oxygène et perdent une partie de leur silice qui se sépare à l'état d'oxysulfure.

E. — *Action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide carbonique au rouge blanc.* — L'étude de cette réaction si intéressante au point

(1) BOUSSINGAULT. *Ann. Chim. Phys.*, 2^e série, t. 28, p. 413.

(2) C. R., t. 24, p. 449. Cette eau contenant 5.18 de SO^4H^2 par litre.

(3) LANDERER, *Journ. de Pharm.*, 3^e série, t. 23, p. 287.

(4) Voir le précédent mémoire.

(5) C. R., t. 132, p. 744.

de vue des phénomènes volcaniques nous a conduit à des résultats inattendus.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, mélangé d'acide carbonique, dans un tube de porcelaine de Berlin vernissé sur ses deux faces et chauffé au rouge blanc, les deux gaz réagissant l'un sur l'autre, il se fait de l'oxyde de carbone, de l'oxysulfure de carbone, et une quantité d'eau très notable que l'on peut condenser à la sortie. Il ne se produit pas d'acide sulfureux (1).

Voici, pour différents cas, les analyses de ces gaz, abstraction faite de la vapeur d'eau qu'on avait séparée :

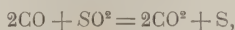
	H ² S + CO ² à vol. égaux.	CO ² en excès.	H ² S en excès.
CO.....	40,31	62,40	30,20
COS.....	21,59	20,10	21,50
H.....	38,09	17,49	48,30
Air.....	trace	trace	trace

L'équilibre n'étant que lentement atteint, la composition de ces gaz peut évidemment changer un peu avec la vitesse de leur passage. Si l'hydrogène sulfuré est en excès très sensible, sa dissociation à chaud augmente beaucoup le volume d'hydrogène résiduel.

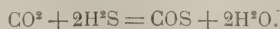
Il est curieux de constater dans ces conditions l'absence complète de l'acide sulfureux et la formation de l'oxysulfure de carbone (20 à 22 0/0) gaz resté jusqu'ici inaperçu dans ces conditions, et dont on avait même nié la production possible au rouge en présence de vapeur d'eau qui le décompose déjà à froid quoique lentement.

En même temps que les gaz précédents, il se fait abondamment de l'eau. Dans une expérience où les gaz H²S et CO² étaient introduits secs, le volume total des gaz fixes produits (2) étant de 1855 cc., l'eau formée recueillie pesait 3^{gr},19 répondant à un volume de 3950 cc. de vapeur calculée à 0°. Le volume de vapeur d'eau qui s'était ainsi formée au rouge était donc égal à celui de la totalité

(1) Sans doute le gaz sulfureux qui tend à se former est réduit au rouge par l'oxyde de carbone, réaction constatée par M. Berthelot :



puis, H²S continuant à arriver, on a



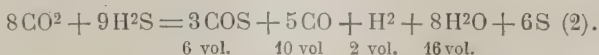
(2) Volume des gaz sortant de l'appareil calculé sec et à 0° après en avoir déduit les volumes de H²S et CO² réagissants et qu'on avait introduits en excès.

des autres gaz, et à 5 à 6 fois le volume de l'oxysulfure de carbone produit.

En faisant varier les rapports respectifs des volumes des gaz CO^2 et H^2S réagissants, les gaz résultant, (vapeur d'eau déduite) présentèrent la composition :

	I	II	III	IV
$\text{COS} \dots\dots$	22,00	20,6	31,83	32,65
$\text{CO} \dots\dots$	63,50	54,46	48,22	53,76
$\text{H} \dots\dots$	10,80	22,48	18,98	11,68
Air $\dots\dots$	3,6	2,48	1,21	0,29 (1)

L'équation de cette réaction est donc la suivante, qui tient compte des volumes relatifs des gaz obtenus et de la vapeur d'eau formée :



On ne pourrait affirmer cependant que les rapports de volumes de ces gaz aient atteint leur état définitif d'équilibre à la sortie de l'appareil.

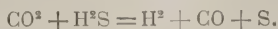
A propos de ces expériences, il importe de faire remarquer :

1° La grande quantité d'eau qui résulte de l'action de l'hydrogène sulfuré comme de l'hydrogène libre (3), sur l'acide carbonique, trois gaz qui se rencontrent toujours à haute température dans les régions profondes des terrains volcaniques. On a vu plus haut qu'au rouge blanc le volume de l'eau qui se forme est au moins égal au volume total des autres gaz. La quantité d'eau ainsi produite en vertu de l'action de l'hydrogène venu du fond, ou de l'hydrogène sulfuré dans les régions moins chaudes sur l'acide carbonique qui se dégage en même temps suffit donc pour expliquer les volumes énormes d'eau rejetée par les volcans et même l'entretien des sources thermales qui émergent de leurs territoires.

2° La production d'oxysulfure de carbone, qui avait été non seulement méconnue jusqu'ici dans ces conditions, mais qu'on

(1) La différence pour cent tient à la vapeur d'eau des gaz qui, dans ce cas, n'étaient pas secs.

(2) KÖHLER (*D. ch. G.*, 1878, p. 205) avait donné de cette réaction l'équation suivante :



Cette équation n'est pas exacte. On a vu plus haut qu'il se fait à la fois de l'eau et de l'oxysulfure de carbone.

(3) *C. R.*, t. 142, p. 1384.

déclarait même être impossible au rouge en présence de la vapeur d'eau, est d'autant plus intéressante que ce corps a été signalé de temps en temps dans les gaz éruptifs et dans des eaux sortant des terrains volcaniques (*Parad, Harany*, en Hongrie).

L'oxysulfure de carbone doit être beaucoup plus répandu qu'on ne le croit dans les gaz des suffioni et des volcans. On vient de voir qu'il ne disparaît pas, au moins entièrement, au rouge au contact de la vapeur d'eau, quoique dissous dans l'eau, ou conservé dans des éprouvettes humides, il se transforme assez rapidement à froid en un mélange d'hydrogène sulfuré et d'acide carbonique, circonstance qui a dû bien souvent le faire échapper aux recherches. Mais bien loin de se détruire complètement au rouge, comme on le supposait, en présence de la vapeur d'eau pour donner H^2S et CO^2 , nous voyons, au contraire dans nos expériences, l'oxysulfure de carbone se produire, à haute température, par la réaction inverse de l'hydrogène sulfuré sur l'acide carbonique présent.

N° 144. — Sur l'ébullition et la distillation du nickel, du fer, du manganèse, du chrome, du molybdène, du tungstène et de l'uranium ; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons étendu nos recherches sur la distillation des corps simples aux métaux de la famille du fer. Le dispositif des expériences était le même que précédemment (1) et nous avons opéré toujours dans le même modèle de notre four électrique, pour rendre les expériences aussi comparables que possible.

Nickel. — 150 gr. de métal pur ont été chauffés dans notre four électrique pendant 5 minutes avec un courant de 500 ampères, sous 110 volts. La distillation commence après une minute et les vapeurs sortent avec abondance par les ouvertures qui laissent passer les électrodes. Après l'expérience, on recueille sur le tube froid un enduit métallique qui a moulé exactement les stries d'éti-rage du tube de cuivre. La surface interne de ce dépôt est brillante, tandis que la surface externe est grise. Examiné au microscope, le nickel distillé est formé d'un amas de très petits cristaux qui, lors que la couche atteint une certaine épaisseur, forment des arborescences dont les pointements sont terminés par de fines gouttelettes. Cette structure tient à la rapidité de l'opération qui, juxtaposant

(1) H, MOISSAN, *C. R.*, t. 141, 1905, p. 853 et 977.

ces petits cristaux, finit par former des groupements dont l'extrémité fond sous le rayonnement intense de l'arc. Lorsque la distillation est rapide, le dépôt métallique est mélangé d'une certaine quantité de chaux. Tout autour du creuset, on rencontre de nombreuses gouttelettes métalliques dont quelques-unes contiennent des géodes tapissées intérieurement de petits cristaux.

La quantité de métal distillé a été de 56 gr. en tenant compte du poids de carbone fixé par le nickel. Dans une autre expérience, 200 gr. de métal ont été chauffés avec le même courant pendant 9 minutes et, dans ce laps de temps, la distillation du métal a été totale.

Fer. — La distillation du fer qui a été réalisée dans un très grand nombre d'expériences présentait une nouvelle difficulté. En effet, aussitôt que le fer carburé, chauffé dans un creuset de charbon est amené à l'état liquide, il dissout une grande quantité de gaz ainsi que l'ont établi un grand nombre d'expérimentateurs, un peu avant son point d'ébullition ces gaz, en se dégageant tumultueusement, fournissent une effervescence très vive qui projette le métal sous forme de nombreuses gouttelettes.

On peut se rendre compte de ce phénomène en plaçant dans une nacelle, au milieu d'un tube de charbon traversant le four électrique, un lingot de fer d'une cinquantaine de grammes. On chauffe ensuite avec un arc électrique, le dessous du tube, avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant quelques minutes. On voit le métal fondre rapidement; la fonte mouille la nacelle de charbon et forme un bain liquide à surface parfaitement horizontale. Mais après quelques instants, sa température continuant à s'élever, quelques bulles de gaz viennent crever à sa surface, puis une projection abondante de gouttelettes se produit et, enfin, vers la troisième minute, le liquide restant se maintient en ébullition tranquille. Nous avons repris cette expérience en opérant avec 150 gr. de fer pur, placé dans notre creuset et, en multipliant les expériences, nous avons cherché, en chauffant avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, quelle quantité de métal était projetée au moment de ce dégagement brusque de gaz.

Les culots métalliques, pesés après le départ des gaz, nous ont donné les chiffres suivants :

1.	2.	3.	4.	5.
107 ^{gr}	100 ^{gr}	109 ^{gr}	105 ^{gr}	99 ^{gr}

En moyenne, nous pouvons donc admettre que le culot restant

après ce rapide dégagement de gaz, produit dans des circonstances identiques, pèse environ 104 gr.

Si, maintenant, nous prenons 150 gr. de fer et que nous distillons, pendant cinq minutes, avec un courant de même intensité que précédemment, le culot restant ne pèse plus que 90 gr. Ce qui nous donne un minimum de métal distillé d'environ 14 gr. Nous aurons l'occasion du reste de revenir sur ce sujet dans les prochaines recherches à propos de la solubilité du carbone dans le fer.

Lorsque l'on veut distiller du fer on peut aussi diminuer cette effervescence en portant lentement la fonte de son point de fusion à son point d'ébullition.

Après cette distillation, on recueille sur le tube froid un feutrage de petits cristaux brillants, d'un gris clair, qui ne tardent pas à s'agglomérer si la chauffe se prolonge. Le métal distillé se moule sur le tube et en épouse complètement la forme. On rencontre parfois au milieu du produit distillé des faisceaux de lamelles accolées, comme soudées par la base et présentant l'aspect de fuseaux. Nous y avons rencontré aussi des impressions carrées et un octaèdre qui paraissait formé de cristaux empilés ; mais le plus souvent ces formes sont très vagues, car la condensation de la vapeur est beaucoup trop rapide pour permettre une cristallisation régulière. De plus, aussitôt que l'expérience est un peu longue, la chaux distille en même temps que le fer se condense sur le tube, puis fond sous l'action de la chaleur rayonnante et agit sur le métal. Enfin, lorsque le calcaire qui forme le four contient des sulfates, le métal distillé renferme une petite quantité de sulfure de fer.

Dans d'autres expériences, nous avons chauffé 825 gr. de fonte pendant 10 minutes avec un courant de 1000 ampères sous 55 volts il avait distillé 150 gr. de métal. De même 800 gr. de métal ont été chauffés pendant 20 minutes avec un courant de 1000 ampères sous 110 volts ; dans ces conditions, nous avons distillé 400 gr. de fer.

Manganèse. — Jordan (1) a démontré depuis longtemps que le manganèse était volatil à la température des hauts fourneaux et nous avons fait voir, à propos de la préparation du carbure de manganèse, que ce métal pouvait être distillé avec une grande facilité au four électrique (2).

150 gr. de fonte de manganèse à 2 pour 100 de carbone, préparés

(1) JORDAN, *C. R.*, t. 116, 1893, p. 752.

(2) H. MOISSAN, *Le four électrique*, p. 327.

au préalable au four électrique, sont chauffés pendant 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts. Après l'expérience et d'après le poids du culot restant et sa teneur en carbone, il a distillé 86 gr. de manganèse. Le métal qui reste dans le creuset présente une surface onctueuse recouverte de graphite et sur laquelle se rencontrent de grosses gouttes de fonte de manganèse à cassure cristalline et d'apparence métallique. Sur le tube froid, on recueille un dépôt métallique formé d'un amas de petits cristaux à facettes brillantes et de petites masses cristallines rayonnées. Autour du creuset, la chaux fondue a fourni, au contact du métal, des réactions secondaires avec formation de protoxyde de manganèse comme nous l'avons démontré antérieurement.

Lorsque l'on emploie du manganèse préparé par le procédé de Goldschmidt, complètement exempt de carbone, mais renfermant de 4 à 5 pour 100 de silicium, la fusion et l'ébullition se produisent à des températures plus basses. Ces fontes siliciées présentent comme la fonte carburée de fer une ébullition tumultueuse.

Chrome. — 150 gr. de chrome ont été chauffés 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts. Le tube froid était recouvert en partie d'une couche verte formée par un mélange de chaux, d'oxyde double de calcium et de chrome et de métal en petits cristaux. Certaines parties, après traitement à l'acide acétique étendu, nous ont présenté de très petits cristaux d'apparence cubique. Mais, aussitôt que la croûte est un peu épaisse, la chaux distillée est fondue et réduite par le métal. La fonte qui reste dans le creuset, est formée de carbure de chrome à cassure cristalline. 33 gr. de chrome ont été distillés dans cette expérience.

Molybdène. — La distillation du molybdène est plus difficile à obtenir que celle des métaux précédents. En chauffant 150 gr. de molybdène métallique dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, le métal n'était pas fondu.

L'expérience a été répétée avec le même poids de métal en employant un courant de 700 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes. Après refroidissement, on a reconnu que le métal avait bien fondu, mais qu'il pesait le même poids que précédemment. Sur le tube froid, nous n'avons recueilli qu'une couche de chaux distillée.

L'expérience a été reprise avec 150 gr. de fragments de molybdène que l'on a chauffés pendant 20 minutes avec un courant de 700 ampères sous 110 volts.

Dans cette expérience, il a distillé 56 gr. de molybdène.

La fonte qui restait dans le creuset, après l'expérience, était formée de carbure de molybdène à cassure brillante et cristalline. Pour examiner le résidu qui se trouve sur le tube froid, on l'a traité par l'acide acétique dilué pour le débarrasser de l'excès de chaux qui a distillé en même temps que le métal. Dans le résidu, on a rencontré quelques rares cristaux, dont quelques-uns présentaient l'apparence d'octaèdres et de cubes et quelques fragments métalliques hérissés de très petits cristaux. Autour du creuset, on rencontrait des aiguilles de carbure de molybdène et sur les électrodes quelques gouttes métalliques qui, pendant le refroidissement, s'étaient recouvertes d'un feutrage de cristaux d'acide molybdique.

Le molybdène fondu paraît dissoudre, comme le fer, une grande quantité de gaz qu'il abandonne au moment de son ébullition.

Tungstène. — Lorsque l'on chauffe 150 gr. de tungstène pendant 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, ce métal, de même que le molybdène, n'est pas amené à l'état liquide.

Nous avons chauffé 150 gr. de tungstène pendant 20 minutes avec un courant de 800 ampères sous 110 volts. A cette température élevée, le métal est bien entré en ébullition, mais nous n'en avons distillé que 25 gr.

Le point d'ébullition du tungstène est le plus élevé de tous les métaux de la famille du fer et de tous ceux que nous avons étudiés jusqu'ici.

Le culot métallique restant après l'expérience était formé de carbure de tungstène. Le tube froid était recouvert d'un enduit blanc qui, traité par l'acide acétique étendu, nous a fourni de petits fragments métalliques brillants dont certains présentent des angles droits et des faces cristallines très nettes. D'autres globules, recueillis dans la chaux fondue, nous ont présenté des géodes remplies de petits cristaux, qui au microscope paraissent cubiques.

Uranium. — 150 gr. de ce métal, chauffés dans un creuset de charbon avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, pendant 5 minutes ont été amenés à l'état de fusion sans perdre de poids. On a répété la même expérience en chauffant pendant 5 minutes avec un courant de 700 ampères sous 110 volts. Dans ces nouvelles conditions, l'uranium a d'abord fondu puis est entré en ébullition et il en a distillé 15 gr. La fonte restant dans le creuset présentait tous les caractères du carbure d'uranium. Sur le tube froid, nous avons obtenu un feutrage de petits cristaux formant une mince lame métallique qui recouvre le tube de cuivre et en a pris la forme.

Dans une autre expérience on a chauffé 200 gr. de métal pendant

9 minutes avec un courant de 900 ampères sous 110 volts. Après 4 minutes, on a vu d'abondantes vapeurs se dégager aux électrodes et brûler au contact de l'air, en fournissant des gerbes d'étincelles.

On a constaté, après le refroidissement, que le creuset était vide et que tout le métal avait distillé.

Conclusions. — Les métaux de la famille du fer ont donc des points d'ébullition très différents. Le manganèse est le plus volatil de tous et sa distillation se fait avec facilité avant celle de la chaux. Après lui vient le nickel dont l'ébullition paraît assez tranquille; puis le chrome qui distille avec régularité sous l'action d'un courant de 500 ampères sous 110 volts. L'ébullition du fer est plus difficile à obtenir et elle est précédée d'un dégagement tumultueux des gaz que ce métal dissout avec tant de facilité. Cependant, en employant des courants plus intenses et après que cette première effervescence est calmée, l'ébullition du fer se produit avec régularité. En 20 minutes, avec un courant de 1000 ampères sous 110 volts, nous avons distillé 400 gr. de fer.

L'uranium a un point d'ébullition plus élevé que celui de fer; la distillation ne se produit qu'avec des courants de 700 ampères sous 110 volts, après 5 minutes de chauffe. Au contraire, le molybdène et le tungstène sont beaucoup plus difficiles à porter à l'ébullition et nous n'avons pu arriver à une ébullition régulière de ce dernier métal qu'avec un courant de 700 ampères sous 110 volts dans une expérience d'une durée de 20 minutes.

La poussière cristalline obtenue dans toutes ces expériences, par condensation de la vapeur métallique, possède les mêmes propriétés chimiques que le métal réduit en poudre fine.

Nos principales expériences sont résumées dans le tableau suivant qui montre bien la différence des points d'ébullition des métaux de la famille du fer.

	Poids.	Temps (minutes).	Ampères.	Volts.	Métal distillé.
Nickel.....	150 ^{gr}	5	500	110	56
—	200	9	500	110	200
Fer.....	150	5	500	110	14
—	825	10	1,000	55	150
—	800	20	1,000	110	400
Manganèse.....	150	3	500	110	38
—	150	5	500	110	80
Chrome.....	150	5	500	110	38
Molybdène.....	150	10	700	110	0
—	150	20	700	110	56
Tungstène	150	20	800	110	25
—	150	5	500	110	0
Uranium.. ..	150	5	700	110	15
—	200	9	900	110	200

N° 145. — Sur la distillation du titane et sur la température du soleil; par M. Henri MOISSAN.

Dans des recherches précédentes, nous avons démontré que, dans notre four électrique, l'or, le cuivre et les métaux de la famille du platine distillaient avec une grande facilité, que, de même, les métaux de la famille du fer, bien qu'il fut nécessaire d'augmenter l'intensité du courant, pouvaient tous être maintenus pendant un temps plus ou moins long à leur température d'ébullition. Parmi ces derniers, le molybdène et le tungstène ont exigé une intensité électrique très grande, mais ils ont pu cependant être régulièrement distillés. En un mot, il n'existe pas de métal qui ne puisse être liquéfié et distillé.

Nous avons établi depuis longtemps que, parmi les métalloïdes réfractaires, le bore et le carbone, chauffés à la haute température du four électrique et à la pression atmosphérique, passaient de l'état solide à l'état gazeux sans prendre l'état liquide. Au contraire, parmi les métalloïdes, le titane, que nous avons pu préparer au four électrique (1), prend, à cette haute température, l'état liquide. Nous avons démontré que, préparé par cette nouvelle méthode, le titane renfermait encore un minimum de 2 pour 100 de carbone.

Volatilisation du titane. — Nous avons utilisé, dans ces expériences, le dispositif décrit antérieurement et sur lequel nous ne reviendrons pas. 500 gr. d'une fonte de titane, préparés au four électrique et renfermant 3,2 pour 100 de carbone, ont été chauffés au four électrique avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes. Le titane ne fournit de vapeur qu'à partir de la quatrième minute. Après l'expérience, le creuset renferme une masse dont la partie supérieure a été nettement fondue, mais qui n'a pas conservé l'horizontalité d'une surface liquide. Le carbure de titane fondu avait grimpé le long des parois du creuset sous forme d'une masse pâteuse qui tendait à retomber au milieu du creuset. La surface de ce carbure présente une couleur jaunâtre et est recouverte d'une couche fondue d'acide titanique. Au-dessous, la cassure laisse voir le carbure d'aspect brillant et les fragments qui se trouvent au fond du creuset sont soudés les uns aux autres et incomplètement fondus. D'après le poids de la fonte de titane qui reste dans le

(1) H. MOISSAN. Préparation et propriétés du titane (*Ann. de Chim. et de Phys.* 7^e série, 1896, t. 9, p. 229).

creuset, et d'après la quantité de carbone qu'elle contient, nous n'avons distillé que 9 gr. de ce métalloïde.

Tout autour du creuset et sur la chaux du four, on rencontre un abondant dépôt jaune d'un azoture de titane. La même substance va se trouver aussi sur les électrodes. La chaux, qui a été fondue à l'intérieur du four, est colorée en jaune beaucoup plus clair.

Sur le tube froid, on trouve un dépôt brillant d'apparence métallique reproduisant exactement la forme du tube et mélangé, çà et là, de chaux plus ou moins colorée en jaune pâle. L'examen de cette matière, au microscope, surtout lorsqu'elle est fortement éclairée par un rayon de soleil, montre qu'elle est formée de très petits cristaux de titane, de cristaux jaunes d'azoture et de chaux soit amorphe, soit cristallisée. Sur les parties du tube, voisine des orifices du four, on rencontre aussi de petits cristaux bleus de protoxyde de titane. La formation d'azoture de titane ne doit pas nous surprendre étant donnée la facilité avec laquelle le titane fixe ce métalloïde. On sait en effet qu'une des grandes difficultés de la préparation du titane consiste dans sa puissante affinité pour l'azote et pour l'oxygène. A côté de ces lames minces de titane, on rencontre aussi de petites sphères de ce corps simple qui sont, le plus souvent, recouvertes d'une couche de chaux. En les traitant par l'acide acétique étendu, on voit que ces sphérules sont parfois hérissées de petits cristaux.

Nous avons répété l'expérience précédente avec 150 gr. de titane carburé dans les mêmes conditions de temps et de courant. Nous avons obtenu une distillation de 11 gr. de titane, ce qui est comparable à l'expérience précédente. Une autre expérience, d'une durée de 6 minutes, nous a donné une volatilisation de 17 gr.

Pour obtenir une distillation abondante, nous avons employé un courant plus intense. 300 gr. de titane ont été chauffés pendant 7 minutes avec un courant de 1000 ampères sous 55 volts. Les vapeurs apparaissent après 3 minutes et elles sont abondantes à la cinquième minute. Le tube froid a été recouvert d'une croûte épaisse formée de chaux et de titane distillés. Les fragments de titane, placés dans le creuset, ont été complètement fondus, mais la masse du carbure, après refroidissement, présente encore une surface qui n'est pas horizontale comme pourrait la fournir une masse pateuse de verre soulevée par de grosses bulles de vapeurs. Dans cette expérience, nous avons distillé 118 gr. de titane.

Le mélange de titane et de chaux, condensé sur le tube froid, a été traité par l'acide acétique étendu pendant 48 heures, de façon à dissoudre la presque totalité de la chaux. Ce titane s'attaque len-

tement par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. De même, l'acide azotique et l'acide sulfurique à chaud ne l'attaquent qu'avec difficulté. Ce titane se combine au chlore à la température de 340° , tandis que la fonte de titane, réduite en poudre très fine, devient incandescente dans le chlore à $+350^{\circ}$. Le titane distillé brûle dans l'oxygène au rouge sombre. L'ensemble de ces propriétés est donc comparable à celui que nous a fourni la fonte de titane.

Conclusion. — En résumé, bien que son point d'ébullition soit très élevé; le titane, de même que le fer, l'uranium, le tungstène et le molybdène, peut être distillé avec régularité.

Cet ensemble d'expériences sur la distillation des métalloïdes et des métaux nous conduit à une conclusion plus importante.

On sait quelles difficultés présente la détermination de la température de la surface solaire et combien les astronomes et les physiciens sont peu d'accord sur ce sujet.

Après que Waterston, le P. Secchi, Ericsson eurent indiqué des températures qui parurent illogiques, les expériences de Pouillet, de Soret, de Desains, puis la discussion de Vicaire fixèrent cette température du soleil de 1398° à 1700°C . Les déterminations de la constante solaire de M. Crova s'ajoutèrent à celles de Pouillet, puis les expériences poursuivies par notre confrère Violle vinrent apporter sur ce point de nouvelles conclusions.

Par deux méthodes différentes, M. Violle fut amené à conclure que la température moyenne probable de la surface solaire était comprise entre 2000° et 3000°C (1).

Plus récemment, M. W. L. Wilson vient de publier des recherches sur ce sujet. En appliquant à ses déterminations le coefficient de transmission de Langley, lorsque le soleil est au zénith et en le comparant à celui de Rosetti, la température de la surface solaire serait de 6085° absolus. En admettant aussi que la perte due à l'absorption par l'atmosphère solaire fût d'un tiers, la température du soleil serait de 6863° absolus (2).

Sans avoir la prétention de résoudre une question aussi difficile nos expériences y apportent cependant une modeste contribution.

Quelle que soit la forme antérieure de la partie visible du soleil, nous savons que cet astre est formé des mêmes corps simples que la terre ou plutôt que la plupart des corps simples qui se trouvent

1) VIOLLE, *C. R.*, 1874, t. **78**, p. 1425 et 1816, 1874, t. **79**, p. 746, 1876, t. **82**, p. 662, 729 et 896.

(2) WILSON, The effective temperature of the Sun (*Proceedings of the Royal Society*, 1902, t. **69**, p. 312).

sur la surface terrestre se rencontrent aussi dans le Soleil. D'après les recherches spectroscopiques de Thalen, de Cornu, d'Hasselberg, le titane existe dans le soleil de même que le fer, le chrome, le manganèse et le tungstène. Il est bien vraisemblable que le soleil, à cause même de la grande quantité de chaleur qu'il rayonne, ne peut être formé seulement de matières gazeuses et qu'il doit contenir un noyau solide ou liquide (1). Nous venons d'amener à l'état gazeux, au moyen de l'arc électrique, tous les corps simples ou composés que l'on peut obtenir à la surface de la terre. Or, la température maximum de l'arc électrique a été mesurée par M. Violle et reconnue voisine de 3500° . A cette température, tous les corps connus sont donc gazeux et, par suite, la température du soleil ne devrait pas s'élever au-dessus de 3500° . Mais nos expériences ayant été faites à la pression atmosphérique, il va de soi que des pressions plus grandes pourront modifier les phénomènes d'ébullition des différents corps simples ou composés. Seulement, ces températures seront loin d'atteindre les chiffres beaucoup trop élevés indiqués autrefois et elles oscilleront vraisemblablement entre le chiffre de M. Wilson 6570°C. et ceux de M. Violle compris entre 2000° et 3000°C. en se rapprochant vraisemblablement de ces derniers.

N° 146. — Sur la préparation de l'oxyde de méthyle bichloré symétrique; par Marcel DESCUDÉ.

Depuis que Regnault, en 1839, prépara ce composé par l'action substituante directe du chlore à l'hydrogène dans l'éther méthylique, aucun chimiste ne reprit cette opération des plus délicates et dangereuses, de sorte que ce corps, intéressant à bien des points de vue, n'avait été que très incomplètement étudié jusqu'à ces dernières années.

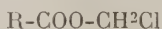
C'est dans le laboratoire de M. Louis Henry que ce corps fut tout d'abord préparé d'une façon plus commode en faisant agir le chlore sur l'oxyde de méthyle monochloré. Ce dernier, isolé par Friedel (2) en 1877, en substituant directement le chlore à l'hydrogène de l'éther méthylique, s'obtient avec la plus grande facilité et un rendement d'au moins 80 %, par la méthode du savant chimiste belge, en saturant d'acide chlorhydrique gazeux et sec un mélange d'alcool

(1) BIRKELAND. Sur la constitution physique du soleil (*Congrès international de Physique de Paris*, 1900, t. 3, p. 471).

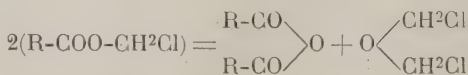
(2) *Comptes rendus*, t. 84, p. 248.

méthylque et d'aldéhyde formique en solution aqueuse aussi concentrée que possible, refroidi par un mélange réfrigérant (1). Ce liquide qui bout vers 60° est plus maniable et se prête mieux que l'éther méthylque à la chloruration directe. Pourtant cette réaction n'est pas sans danger, et De Sonay, qui l'a réalisée (2), indique que ses premiers essais furent suivis de nombreuses et violentes explosions. Il convient d'opérer au grand jour en interceptant par un écran les rayons directs du soleil, refroidissant au besoin, et ne faisant arriver le chlore que bulle à bulle. Cette façon d'opérer permit à De Sonay de préparer des quantités importantes d'oxyde de méthyle bichloré et de soumettre ce produit à quelques essais. Je reviendrai plus tard sur cette étude, pour la compléter et la rectifier en divers points.

Ce même composé fut signalé par quelques chimistes comme produit secondaire de diverses réactions, et moi-même je l'ai obtenu, d'une façon constante, dans l'action des chlorures d'acides gras ou aromatiques, sur le méthanal polymérisé (3). Le produit principal de cette réaction est l'éther méthylque monochloré correspondant :



dont une partie est décomposée comme il suit :



Tant que l'on opère sur un chlorure d'acide organique, la proportion de ce dérivé bichloré est très faible et sa séparation à l'état de pureté difficile. Il n'en est plus de même en opérant sur le trichlorure de phosphore et, dans ce cas, il m'a été impossible d'isoler un dérivé méthylénique phosphoré, tandis que l'oxyde de méthyle bichloré devient le produit principal, d'une purification des plus aisées.

Le dérivé bibromé correspondant ($\text{CH}^2\text{Br-O-CH}^2\text{Br}$) fut obtenu, d'abord par un chimiste russe, M. Tischtschenko, puis M. Louis Henry (4) qui en a étudié les principales propriétés. Le procédé est des plus simples et consiste à faire arriver de l'acide bromhydrique gazeux et sec sur de l'oxyméthylène. Il y a absorption, avec

(1) *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 3^e série, t. 25, n° 5, p. 439-449.

(2) *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 3^e série, t. 26, 629.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 1904, t. 31, p. 787.

(4) *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 3^e série, t. 26, p. 615.

dégagement de chaleur et formation de deux couches liquides : la plus lourde est le dérivé bromé tenant en dissolution de l'acide bromhydrique, et la plus légère une solution aqueuse de ce même acide. Le rendement est presque intégral et la purification des plus faciles : la distillation y suffit.

Les choses ne se passent plus de même avec l'acide chlorhydrique :

1° En mélangeant de l'oxyde de méthylène avec le dixième de son poids de chlorure de zinc, et faisant arriver sur ce mélange un courant de gaz chlorhydrique sec, il y a absorption avec dégagement de chaleur, et l'on obtient un liquide épais qui, distillé dans le vide, se décompose intégralement, dès 40°, en acide chlorhydrique et méthanal polymérisé.

2° En répétant cette opération au sein de l'éther anhydre, les choses se passent de même. Le polyoxyméthylène disparaît au bout de 5 ou 6 heures, et après distillation de l'éther, ou même par évaporation à froid, on observe la même décomposition du produit restant.

Le mode d'action de l'acide bromhydrique est, donc dans ce cas, différent de celui de l'acide chlorhydrique. Pour préparer commodément l'oxyde de méthyle bichloré on aura recours au procédé que j'ai mentionné dans une publication antérieure (1) et qui consiste à faire agir le trichlorure de phosphore sur l'oxyméthylène.

Je vais revenir avec quelques détails sur le mode opératoire et sur les particularités qui accompagnent cette préparation, à cause de l'importance de ce produit qui a déjà été appliqué à diverses synthèses (2).

Préparation. — Comme je l'ai déjà montré (3), les divers échantillons de *trioxyméthylène* ne se comportent pas tous de même dans les réactions. Tandis qu'il y en a qui, en présence de chlorure de zinc, entrent instantanément en réaction avec le chlorure d'acétyle, pour donner le chloro-acétate de méthylène, il y en a d'autres qui, même par un chauffage prolongé à 100°, ne réagissent que

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 34, p. 787.

(2) M. Paul Henry a, entre autres produits, préparé avec un excellent rendement, l'oxyde de butyle normal (Ebull. 140°) par l'action du propylbromure de magnésium sur $\left(\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{Br} \\ \text{CH}^2\text{Br} \end{smallmatrix} \right)$ ou sur $\left(\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{smallmatrix} \right)$ bien plus maniable.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 29, p. 87.

très imparfaitement. Dans le cas qui nous occupe un oxyméthylène quelconque convient, mais un produit *actif* agira plus nettement et plus énergiquement; de sorte que, suivant l'échantillon employé, on devra opérer avec plus ou moins de précautions.

Quant au *trichlorure de phosphore* il doit être pur. La présence d'oxychlorure et surtout de phosphore libre, en dissolution, diminuerait beaucoup le rendement.

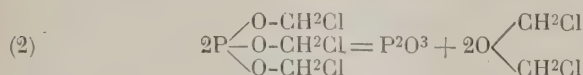
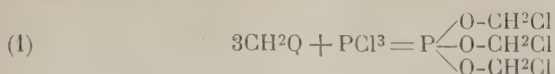
Enfin le *chlorure de zinc* doit également être pur et s'employer à l'état de poudre très fine.

On prend un ballon à distillation fractionnée d'un litre, au moins, et bien sec, dans lequel on introduit un mélange de 180^{gr} d'oxyméthylène et 10^{gr} de chlorure de zinc. On bouche l'extrémité du tube latéral avec un petit capuchon en caoutchouc, et on ferme le col du ballon avec un bouchon traversé par un long tube mince et large faisant fonction de réfrigérant, et par un tube à brome à l'aide duquel on ajoutera, par petites portions, 180^{gr} de trichlorure de phosphore. On peut même se dispenser de ce dernier tube et verser le trichlorure par le tube large. La réaction se produit d'ordinaire à froid; au besoin on chauffe au bain-marie, en tenant le ballon à la main et en agitant constamment pour éviter l'adhérence du produit contre les parois du ballon. Quand la totalité du trichlorure a été versée, on a une masse plus ou moins limpide et visqueuse. On adapte alors un second ballon semblable au premier, mais un peu moins grand, que l'on refroidit avec de l'eau glacée, et l'on distille sous pression aussi réduite que possible, avec rentrée d'air, en chauffant au bain d'huile. Au début, *on doit surveiller attentivement*, car il se produit souvent un boursoufflement qui ne tarde pas d'ailleurs à se calmer. La distillation s'arrête généralement lorsque le bain d'huile a été porté vers 130° et, à ce moment, on constate un abondant dépôt d'oxyméthylène.

Le liquide obtenu, filtré s'il y a lieu, est alors redistillé sous la pression ordinaire, en employant un rectificateur équivalent à 4 boules Lebel. Presque tout passe de 100 à 105°. C'est de l'oxyde de méthyle bichloré à peu près pur. Nous verrons plus loin que le résidu, très faible d'ailleurs, est principalement formé de méthylal bichloré symétrique.

Rendement. — En faisant réagir 188 grammes de méthanal sur 180 gr. de trichlorure de phosphore on obtient, en moyenne, 145^{gr} de produit pur. On peut, en outre, faire plusieurs opérations semblables dans la même journée.

Par analogie avec ce qui se passe dans le cas des chlorures d'acides, il doit se produire les deux réactions suivantes :



Le résidu serait de l'anhydride phosphoreux et, en fait, il se dissout dans l'eau en dégageant une énorme quantité de chaleur. Cette décomposition (2) s'effectue pendant la distillation, et les produits méthyléniques non chlorés se décomposent à leur tour en donnant naissance à ce dépôt de méthanal polymérisé qui marque la fin de l'opération.

Quoiqu'il en soit de ce mécanisme compliqué, il y a là un procédé extrêmement commode et peu coûteux de préparation de ce composé sur les propriétés duquel je reviendrai ultérieurement.

N° 147. Sur l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le méthylal, par Marcel DESCUDÉ.

En 1893, De Sonay (1) a exposé les résultats de ses recherches concernant l'action du chlore sur le méthylal et fait connaître :

1° Un dérivé monochloré bouillant à 95° ;

2° Un dérivé bichloré, bouillant à 127° ;

Un an plus tard, poursuivant cette étude il signalait :

3° Un dérivé trichloré, bouillant à 145° ;

4° Un dérivé tétrachloré, bouillant à 185°.

Il n'est pas douteux que De Sonay ait isolé réellement ces composés, mais il s'est trompé touchant leur véritable individualité.

Continuant mes recherches sur les dérivés méthyléniques, je suis parvenu à isoler un méthylal bichloré, dont le point d'ébullition est 166° et qui, comme je vais le montrer, ne peut être que le symétrique.

Préparation. — Après avoir fait réagir le trichlorure de phosphore sur le polyoxyméthylène, en présence de chlorure de zinc, dans le but de préparer le dichloroxyde de méthyle symétrique

(1) *Bull. de l'Acad. Roy. des sciences de Belg.*, 1893, t. 26, n° 12, p. 647-654.

$O(CH^2Cl)^2$, on distille dans le vide et l'on rectifie le produit obtenu, d'abord sous la pression ordinaire, en chauffant jusqu'à 150° au bain d'huile. Le résidu est rectifié à son tour, dans le vide, et en chauffant au bain-marie, sans dépasser 90° . On obtient ainsi jusqu'à 10 0/0 d'un liquide bouillant à 65° - 67° sous 15 millimètres de pression, et vers 166° , sous la pression ordinaire. Toutefois, dans ce dernier cas, il y a une très légère décomposition; il se dépose un peu de méthanal polymérisé, et une quantité équivalente d'oxyde de méthyle bichloré symétrique prend naissance.

Rendement. — 1 kilogramme de polyoxyméthylène agissant sur sur 1 kilogramme de trichlorure de phosphore (l'opération étant faite en cinq fois), m'a donné 900 grammes d'oxybichlorure de méthylène $\left(O \begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ < \\ CH^2Cl \end{smallmatrix}\right)$ pur et 87 grammes du produit bouillant à 167° .

Quel est ce produit?

Analyse. — Après m'être assuré de l'absence totale de phosphore, j'ai déterminé la teneur en chlore. A cet effet, j'ai mis à profit la très grande facilité avec laquelle ce corps est décomposé par l'eau, en donnant exclusivement naissance à de l'acide chlorhydrique et du méthanal (1). L'ampoule renfermant le liquide pesé est brisée dans un matras scellé renfermant de l'eau. Quelques instants d'agitation suffisent pour effectuer la décomposition. On titre ensuite l'acidité (due *exclusivement* à HCl) par la soude normale.

Voici les résultats obtenus :

	I.	II.	III.
Poids de matière.....	2 ^{gr} ,4917	1 ^{gr} ,8024	1 ^{gr} ,0398
Soude normale.....	34 ^{cc} ,3	24 ^{cc} ,8	14 ^{cc} ,3
Cl 0/0.....	48.87	48.85	48.82

La théorie en prévoit 48,96 pour $CH^2 \begin{smallmatrix} O-CH^2Cl \\ < \\ O-CH^2Cl \end{smallmatrix}$.

J'ai dosé également l'aldéhyde formique ainsi mise en liberté par l'eau, et en m'appuyant sur la réaction suivante :



(1) Ce procédé de dosage extrêmement rapide ne laisse rien à désirer au point de vue de la précision. Je m'en suis assuré en l'appliquant à l'oxyde de méthyle monochloré $\left(O \begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ < \\ CH^3 \end{smallmatrix}\right)$ et au bichloré $\left(O \begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ < \\ CH^2Cl \end{smallmatrix}\right)$ puis en faisant un dosage direct, par pesée.

Ainsi, dans le troisième dosage, j'ai précipité le chlore à l'état de chlorure d'argent dont j'ai obtenu : 2^{gr} 0490, Cl qui correspond à 48,75 0/0 de chlore.

Il suffit d'opérer comme précédemment, mais en remplaçant l'eau par un volume connu, et en excès, de soude normale. Il est facile de se rendre compte que si v est le volume de soude correspondant à l'acide chlorhydrique, il faudra, en outre, $\frac{3v}{4}$ pour transformer tout l'aldéhyde formique, selon la formule (a).

Après quatre heures au bain-marie bouillant, cette transformation est intégrale.

Résultats :

	Poids de matière.	Soude employée.	Théorie.
I.....	1,9630 ^{gr}	46,9 ^{cc}	47.3
II.....	1,8576	44,2	44.8

Dans les mêmes conditions, l'oxyde de méthyle bichloré conduit à des résultats comparables, comme degré de précision.

Dès maintenant, nous avons les éléments nécessaires pour affirmer l'identité de notre produit, identité qui ne laissera plus de doute après ce qui va suivre.

Poids moléculaire. — Celui-ci a été déterminé par la cryoscopie, et en opérant successivement dans le benzène et dans l'acide acétique (1).

		P.	C.	M.	
Acide acétique	I.....	2,764	0° 75	144	
	II.....	3,831	1,02	146	
—	I.....	6,146	2,08	147,5	K = 50
				144,5	K = 49
	II.....	2,969	0,99	149	K = 50
				146	K = 49

Le poids moléculaire théorique est = 145.

Densité :

$$D_{11}^{44} = 1,352.$$

Le dérivé bichloré de De Sonay a une densité beaucoup plus forte.

$$D_{15,9} = 1,4803.$$

Propriétés. — Ce liquide, soluble dans les divers dissolvants organiques, possède, mais à un degré plus intense, les propriétés de l'oxyde de méthyle bichloré.

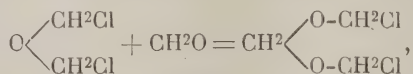
(1) P, poids de substance dissoute ; C, abaissement du point de congélation ; K, constante relative au dissolvant.

Nous avons vu plus haut comment il se comporte vis-à-vis de l'eau. La moindre trace de ce réactif l'altère aussitôt et c'est à cette circonstance que l'on doit attribuer le déplorable effet que ses vapeurs, même en très faible quantité, exercent sur toutes les muqueuses et notamment sur les yeux.

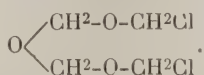
Les alcools réagissent spontanément et le mélange, d'abord homogène, se sépare bientôt en deux couches. Il en était de même avec le composé analogue; $O \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ quoique la réaction fut plus lente à se produire et nécessitât, avec les alcools à poids moléculaire élevé, l'intervention de la chaleur. Cette réaction n'a pas été étudiée d'une façon satisfaisante jusqu'ici, et j'y reviendrai ultérieurement, car elle est utile à connaître au point de vue de la façon dont se détruisent ces molécules peu stables. Disons, dès maintenant qu'il y a formation d'eau, d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle monochloré.

Action de l'oxyméthylène sur l'oxyde de méthyle bichloré symétrique. — Le groupement fonctionnel $—\text{OCH}_2\text{Cl}$ étant voisin des chlorures d'acides, j'ai pensé que, comme eux, il serait susceptible de réagir sur le méthanal, en s'y combinant après migration du chlore pour donner $—\text{OCH}_2—\text{OCH}_2\text{Cl}$.

J'ai donc fait réagir, en matras scellé, les composés $O \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ et $(\text{CH}_2\text{O})^3$, molécule à molécule, afin de réaliser la réaction :



et j'ai pu obtenir ainsi une certaine quantité de produit identique à celui qui vient d'être décrit. Mais la réaction est bien plus complexe; puisque l'on a toujours le même groupement, et qu'il se trouve en quelque sorte deux fois dans la même molécule, il devra se former une série de ces composés. C'est en réalité ce qui a lieu et, malgré le grand excès de $O \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ il y a, après séparation du méthylal bichloré, un résidu *très important* d'où j'ai isolé un liquide passant à $100^\circ\text{--}102^\circ$, sous 15 millimètres, et dont la teneur en chlore répond à la formule :

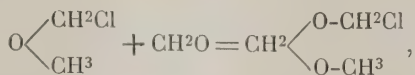


Il ne supporte pas la distillation sous la pression ordinaire.

La petite quantité dont je dispose ne me permettant pas une purification suffisante, je déterminerai ultérieurement ses autres caractères.

Action de l'oxyméthylène sur l'oxyde de méthyle monochloré.

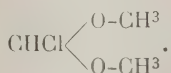
Pour la même raison que précédemment, cette action devait me donner :



C'est-à-dire le véritable méthylal monochloré primaire.

Après avoir chauffé le mélange équimoléculaire au bain marie bouillant pendant huit heures, aucune réaction ne semblait s'être manifestée. J'ai introduit alors un gramme environ de chlorure de zinc et rescellé le matras. Au bout d'un quart d'heure à vingt minutes de chauffe, le polyoxyméthylène avait disparu. Par refroidissement, il s'en dépose à nouveau une certaine quantité ; ayant alors continué à chauffer pendant quelques heures pour parachever la réaction, le matras fit explosion, par deux fois, et je dus abandonner momentanément cet essai.

Il ne me paraît pas douteux cependant qu'il se forme ainsi le véritable méthylal monochloré primaire, celui de De Sonay étant vraisemblablement le secondaire :



Cette façon de voir se trouve encore justifiée par les considérations suivantes par lesquelles je terminerai, considérations basées sur les relations de volatilité entre ces sortes de composés.

Dans le tableau suivant nous avons fait figurer quelques dérivés méthyléniques de constitution certaine, avec leurs points d'ébullition respectifs et les différences entre ceux-ci à mesure qu'on introduit une nouvelle molécule de méthanal dans le composé :

	Point d'ébullition.	Différence.
$\text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	23°	65°
$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{O-CH}_3 \\ \text{O-CH}_3 \end{array}$	48	
$\text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O-CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-O-CH}_3 \end{array}$	106	64

	Point d'ébullition.	Différence.
$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{cases}$	42	
$\text{O} \begin{cases} \text{CH}_2\text{-Cl} \\ \text{CH}_2\text{-Cl} \end{cases}$	103 (34° sous 15 mm.)	61
$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{O-CH}_2\text{Cl} \\ \text{O-CH}_2\text{Cl} \end{cases}$	166 (67° sous 15 mm.)	63
$\text{O} \begin{cases} \text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{Cl} \end{cases}$	(100° sous 15 mm.)	voisine de 60

En s'en tenant à ces exemples, très significatifs d'ailleurs il ressort de là que l'introduction de CH_2O dans ces sortes de composés élève de 60° environ le point d'ébullition.

Le produit *monochloré* de De Sonay donne seulement une différence de 35°, l'oxyde de méthyle monochloré bouillant à 60°.

Avec son produit *bichloré*, la différence est encore plus faible : 24° seulement.

Conclusion. — En résumé, le travail de De Sonay, travail des plus pénibles et très consciencieusement fait, reste entier. Les conclusions seules sont en défaut. L'auteur a bien préparé quatre dérivés chlorés du méthylal, mais non ceux qu'il indique. En outre, ceci nous montre que le chlore porte, en premier lieu, son action substituante sur le groupement secondaire CH_2 , ce qui est conforme aux faits déjà connus, pour agir ensuite, selon toute vraisemblance, sur les groupements primaires CH_3 .

N° 148. — Préparation de l'acide méthyl-éthylpyruvique et de ses dérivés ; par M. René LOCQUIN.

Il y a déjà quelque temps j'ai indiqué en collaboration avec M. Bouveault (1) une méthode de préparation des homologues de l'acide pyruvique en partant des oximes correspondantes que l'on obtient aisément par la nitrosation des éthers acétylacétiques α substitués.

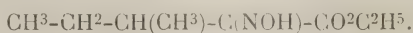
Depuis, en vue de me procurer un produit nécessaire à d'autres recherches, j'ai appliqué cette méthode à l'obtention de l'acide méthyl-éthylpyruvique $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-CO}_2\text{H}$ et de

(1) BOUVEAULT et LOCQUIN [*Bull. Soc. chim.* (3) 1904. t. 31, p. 1142].

ses dérivés. J'ai employé comme matière première l'alcool butylique secondaire $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH(OH)-CH}^3$, provenant de la réduction catalytique de la méthyléthylcétone par le nickel réduit et l'hydrogène (méthode Sabatier et Senderens). En traitant cet alcool butylique secondaire par l'iode et le phosphore rouge, j'ai obtenu avec un rendement d'environ 70 0/0 l'iodure correspondant qui bout à 117-119°. Cet iodure, réagissant sur l'acétylacétate d'éthyle sodé dans les conditions classiques et antérieurement rappelées (1), fournit le *butyl (secondaire) acétylacétate d'éthyle*, liquide incolore bouillant à 111-112° sous 19 mm. $D_4^{20} = 0.976$. Trouvé: C, 64,57 H, 9.95 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^3$: C, 64,51; H, 9.67,

J'ai caractérisé cet éther β -cétonique en le traitant par l'hydrate d'hydrazine qui m'a fourni la *méthyl-(3)-butyl (second)-4-pyrazolone-5* fondant à 158-159° sur le bain de mercure après cristallisation dans le benzène bouillant d'où elle se dépose en beaux cristaux. Trouvé: C, 62.08; H, 9.26; N, 17.92 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{ON}^2$: C, 62.34; H, 9.09; N, 18.18.

Les cristaux des chambres de plomb ou sulfate acide de nitrosyle en solution sulfurique employés comme M. Bouveault et moi l'avons exposé (2) dédoublent le butylacétylacétate d'éthyle en acide acétique et *oximido butyl (second)*, *acétate d'éthyle* ou *oxime du méthyléthylpyruvate d'éthyle*.



liquide assez épais bouillant à 133-134° sous 10 mm. $D_4^{20} 1.042$. Trouvé: C, 55.10; H, 8.71; N, 7.96 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{O}^3\text{N}$: C, 55.49; H, 8.67; N, 8.09.

J'ai constaté que dans cette préparation les rendements étaient un peu moins bons qu'ils le sont d'ordinaire pour les composés analogues. Ils ne dépassent guère 75 0/0 et cela tient à ce que l'oxime formée est très sensible à l'action de l'acide nitreux qui en transforme une notable quantité en méthyl-éthylpyruvate d'éthyle, éther dont nous parlerons plus loin.

L'oxime du méthyl-éthylpyruvate d'éthyle est très facilement saponifiable par la potasse aqueuse à 15 0/0; l'acide correspondant, qui se dépose par évaporation lente de l'éther ordinaire en paillettes brillantes, fond à 160-161 sur le bain de mercure en se sublimant et se décomposant. Trouvé: N, 9.74 — calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^3\text{N}$: N, 9.65.

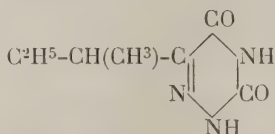
(1) René LOCQUIN [*Bul. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 757].

(2) BOUVEAULT et René LOCQUIN (loc. cit.).

En soumettant l'oxime du méthyléthylpyruvate d'éthyle à l'action de l'acide nitreux naissant (1) on obtient, avec un rendement moyen de 60 0/0, l'éther méthyl-éthylpyruvique constitué par un liquide incolore bouillant à 78-79° sous 15 mm. de densité = 0.988 et qui est beaucoup moins facilement saponifiable que ses analogues. Trouvé : C, 60.89; H, 9.14 — calculé pour $C^8H^{14}O^3$: C, 60.76; H, 8.86.

Cet éther se caractérise aisément par sa *semicarbazone* qui, par refroidissement du pétrole 60-80° bouillant, forme de fines aiguilles fondant à 82-83 sur le bain de mercure très solubles dans les autres réactifs organiques. Trouvé : C, 50.23; H, 8.03; N, 19.53 — calculé pour $C^9H^{17}O^3N^3$; C, 50.23; H, 7.90; N, 19.54.

Soumise à l'action de la potasse pendant quelque temps au bain-marie, cette semicarbazone donne un produit qu'on peut extraire par agitation à l'éther et qui cristallise en fines paillettes dans le benzène additionné de quelques gouttes d'alcool. Il fond à 206-207° sur le bain de mercure. Bien que ce corps soit soluble dans le carbonate de potasse d'où l'acide chlorhydrique le précipite, il ne constitue pas, comme on pourrait le croire, la semicarbazone de l'acide méthyl-éthylpyruvique mais bien la *lactame* correspondante.



En effet, ainsi que l'analyse suivante le démontre, il possède la composition de la semicarbazone en question *moins une molécule d'eau*. Trouvé : C, 49.68; H, 6.67; N, 24.30 — calculé pour $C^7H^{13}O^3N^3$. C, 44.92; H, 6.95; N, 22.46 et pour $C^7H^{13}O^3N^3-H^2O$; C, 49.7; H, 6.5; N, 24.9.

Lorsqu'on chauffe en tube scellé pendant 7 ou 8 heures le méthyléthylpyruvate d'éthyle avec de l'eau (2), on obtient presque quantitativement l'*acide méthyléthyl-pyruvique* qui bout à 84° sous 15 0/0 et fond à 35°. Cet acide a déjà été décrit par A. MÉBUS qui l'avait obtenu en traitant par les acides étendus le méthyl-éthylloxalacétate d'éthyle $C^2H^5O-CO-CO(CH^3)(C^2H^5)-COOC^2H^5$. Le même auteur a également préparé la *phénylhydrazone* corres-

(1) BOUVEAULT et R. LOCQUIN [Bull. Soc. chim. (3), 1901 t. 31, p. 1145].

(2) BOUVEAULT et WAHL [Bull. Soc. chim. (3), 1901, t. 25, p. 1033 et René LOCQUIN (Ibid., 1904). t. 31, p. 1148.

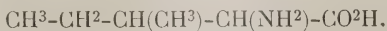
pondante qu'il donne comme fondant à 130°; nous avons constaté qu'en réalité le point de fusion de cette phénylhydrazone est à 142°.

Lorsqu'on le traite par la semicarbazide, l'acide méthyl-éthyl-pyruvique fournit normalement sa *semicarbazone* qui fond à 165° après cristallisation dans l'alcool étendu, point de fusion qui, on le voit, est très nettement différent de celui de la lactame décrite quelques lignes plus haut. Trouvé : N, 22.15 — calculé pour $C_7H^{13}O^3N^3$; N, 22.46.

N° 149. — Nouveau procédé d'hydrogénation des éthers oximidés et synthèse d'une nouvelle leucine; par MM. BOU-VEAULT et René LOCQUIN.

M. EHRLICH (1) a récemment extrait, des résidus du désucrage à la strontiane des mélasses de betteraves, où elle se trouve mélangée à la leucine ordinaire gauche, une nouvelle leucine droite qu'il a appelée isoleucine.

La fermentation des jus de betterave donnant naissance non seulement à l'alcool isopropyléthylique dont la parenté avec la leucine ordinaire est évidente mais aussi à l'alcool méthyl-éthyléthylique actif, il nous a semblé que celui-ci devait se rattacher de la même manière à la nouvelle leucine, hypothèse qui conduisait à considérer cette dernière comme étant l'un des quatre acides amino-butyl α (secondaire) acétique



qui, en raison de la présence de deux atomes de carbone asymétriques dans la molécule, doivent en effet exister sous quatre formes énantiomorphes deux à deux.

Ayant antérieurement décrit une nouvelle méthode de préparation des acides α aminés nous nous en sommes servis pour vérifier par la synthèse l'hypothèse que nous venons d'exposer.

Nous avons employé comme matière première l'*oximido-butyl (secondaire) acétate d'éthyle* $CH^3-CH^2-CH(CH^3)-C(=OHN)-CO^2C^2H^5$ que l'un de nous a décrit dans le mémoire précédent. Mais, lorsque nous avons voulu appliquer à cet éther les procédés de réduction que nous avons employés avec succès pour réduire l'*oximido-isobutylacétate d'éthyle*, nous nous sommes heurtés à de nombreux écueils.

(1) EHRLICH, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 1809.

Par l'emploi de l'amalgame d'aluminium dans les conditions que nous avons exposées il y a deux ans on obtient à peine un rendement de 25 0/0 en éther α aminé, tout le reste étant complètement perdu dans les boues alumineuses d'où nous avons essayé en vain d'extraire quelque chose (1).

Avec l'amalgame de sodium en solution hydro-acétique nous n'avons pas été plus heureux. Toutefois, nous avons obtenu un résultat un peu plus satisfaisant en hydrogénant notre éther oximidé par l'amalgame de sodium en solution alcoolique refroidie sous un courant d'eau, la neutralité de la solution étant maintenue par de continuelles additions d'alcool saturé d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, après avoir essoré le chlorure de sodium formé, chassé l'alcool dans le vide et repris le résidu par l'acide chlorhydrique étendu, nous avons obtenu l'éther aminé cherché avec un rendement d'environ 35 0/0 de la théorie. Malheureusement, dès qu'il s'agit d'obtenir des quantités tant soit peu importantes de produit, ce procédé devient extrêmement lent, pénible et fastidieux.

Ces divers insuccès nous ont amené à rechercher une méthode de réduction à la fois plus simple, plus générale et plus rapide que celles que nous avons préconisées tout d'abord. Nous avons résolu ce problème de la façon suivante qui est, à tous les points de vue, de beaucoup plus avantageuse que les précédentes.

Une molécule d'oximido-éther pyruvique est dissoute dans une fois et demie son poids d'alcool ordinaire (2) et dans cette solution on ajoute une molécule et demie (trois atomes) de poudre de zinc, c'est-à-dire un excès suffisant pour fournir H^6 au lieu de H^4 , puis, en refroidissant le mélange de façon à ne pas dépasser $+ 7$ ou 8° on ajoute peu à peu et en agitant la quantité voulue d'alcool ordinaire saturé de gaz chlorhydrique.

Cette addition terminée, on filtre les impuretés du métal qui restent non dissoutes et on évapore dans le vide, à température aussi basse que possible, environ la moitié de l'alcool employé. Il reste au fond du ballon une combinaison chlorozincique qu'on étend d'un peu d'eau en évitant l'échauffement, puis, en refroidissant plus soigneusement encore, on ajoute un large excès d'ammoniac étendue à 50 ou 60 0/0. La solution ammoniacale, surnagée

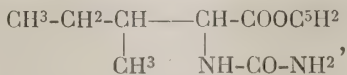
(1) BOUVEAULT et René LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 1176 à 1180.

(2) Nous avons en effet reconnu que les rendements ne sont pas améliorés par l'emploi de l'alcool absolu.

par l'éther aminé mis en liberté, est épuisée trois ou quatre fois à l'éther ordinaire et les solutions éthérées, réunies après avoir été lavées, à l'eau ammoniacale d'abord pour enlever les dernières traces de zinc, puis à l'eau pure, sont agitées à froid avec de l'acide chlorhydrique étendu à 15 ou 20 0/0 de façon à séparer l'aminos-éther des impuretés insolubles dans les acides. Finalement, on met la base en liberté par addition de carbonate de potasse dans la solution aqueuse de son chlorhydrate et on la rectifie dans le vide après l'avoir extraite au pétrole ou à l'oxyde d'éthyle. Le rendement en amino-éther pur varie suivant les cas de 60 à 70 0/0. Quant au reste de la matière première employée on le retrouve entièrement dans la solution éthérée surnageant la liqueur chlorhydrique, partiellement à l'état d'oxime inaltérée et partiellement à l'état d'éther pyruvique correspondant résultant de la saponification du groupement NOH.

Ce procédé nous a réussi aussi bien pour la réduction des oximes des éthers isopropylpyruvique et isobutylpyruviques que pour la réduction de l'oximido-méthyléthylpyruvate d'éthyle. Dans ce dernier cas, l' α aminométhyl-éthylpropionate d'éthyle $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}(\text{CH}^3)\text{-CH}(\text{NH}^2)\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ qui prend naissance s'obtient avec un rendement net de 70 0/0. Il constitue un liquide incolore, d'odeur désagréable, bouillant à 90-92 sous 15 mm. et de poids spécifique approché $D_4^{20} = 0.957$. Trouvé : C, 60.18 ; H, 10.88 ; N, 8.63 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{O}^2\text{N}$; C, 60.38 ; H, 10.70 ; N, 8.80.

Cet amino-éther se combine énergiquement en solution chlorhydrique avec le cyanate de potasse pour donner l'urée correspondante ou *méthyl-3-uréo-4-pentanoate-5 d'éthyle*



qui constitue de beaux cristaux, presque insolubles dans le pétrole, peu solubles dans l'éther anhydre et fusibles à 81°. Trouvé : N, 13.96 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{18}\text{O}^3\text{N}^2$; N, 13.86.

La benzoylation du même α amino-éther se fait intégralement par l'addition d'un léger excès de chlorure de benzoyle à la dissolution refroidie de la base dans une fois et demie son poids de pyridine anhydre. Après un contact de 24 heures on ajoute un peu d'eau et on abandonne le tout à nouveau pendant 8 jours ou bien on chauffe pendant une heure ou deux au bain-marie de façon à détruire le chlorure de benzoyle en excès. On reprend alors par

un plus grand volume d'eau, on extrait à l'éther, lave les solutions étherées à l'acide chlorhydrique étendu, puis au carbonate de soude et on distille (1). Le dérivé benzoylé obtenu



est un liquide huileux bouillant sans décomposition à 213-214° sous 19 mm. se concrétant en cristaux qui fondent à 52° après cristallisation dans la ligroïne légère. Trouvé C, 67.97; H, 8.21; N, 5.45 — calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{21}\text{O}^3\text{N}$; C, 68.44; H, 7.98; N, 5.32.

Sous l'action à froid pendant 24 heures d'environ trois fois la quantité voulue de potasse alcoolique, le carboxéthyle de cet éther benzoylé est saponifié sans que le groupement benzoïque soit influencé. Il suffit alors de chasser l'alcool dans le vide, de reprendre par l'eau, d'extraire par agitation à l'éther ordinaire les gouttes d'huile en suspension et d'acidifier la solution alcaline par l'acide chlorhydrique pour précipiter un nouvel homologue de l'acide hippurique: l'acide α benzoylamino-méthyl-éthylpropionique. Ce dernier n'est pas déplacé par l'acide acétique. Après cristallisation dans le benzène bouillant il se dépose en petits cristaux fondant à 118 avec commencement de ramollissement dès 115°. Trouvé: C, 66.10; H, 7.52; N, 5.88 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{O}^3\text{N}$; C, 66.38; H, 7.23; N, 5.95.

Tel que nous l'avons obtenu cet homologue de l'acide hippurique est naturellement racémique. Nous nous proposons de le dédoubler en ses composants actifs soit en suivant les indications de M. Fischer, soit d'une autre manière; mais il est dès à présent intéressant de remarquer que le dérivé correspondant obtenu par M. Ehrlich à partir de son isoleucine naturelle se ramollit à 114 et fond à 116-117.

Quant à l'acide α aminométhyl-éthylpropionique lui même ou isoleucine synthétique, on peut l'obtenir en agitant pendant quelques heures avec de la soude à 80/0 l'éther correspondant. La saponification est totale et par acidification on précipite l'acide α aminé correspondant qui est assez soluble dans l'eau et dont il est, comme dans tous les cas semblables, assez difficile de don-

(1) Préparé dans les mêmes conditions le dérivé benzoylé de l' α amino-isocaproate d'éthyle $(\text{CH}^3)^2=\text{CH-CH}^2\text{-CH}(\text{NH-COC}^6\text{H}^5)\text{-COOC}^2\text{H}^5$ bout à 211 sous 15 mm. et fond à 79° après cristallisation dans un mélange d'éther de pétrole et d'alcool absolu bouillant. Trouvé: C, 68.11; H, 8.11; N, 5.37 — calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{21}\text{O}^3\text{N}$: C, 68.44; H, 7.98; N, 5.32.

ner le point de fusion exact. Trouvé : N, 10.69 — calculé pour $C^6H^{13}O^2N$; N, 10.37.

Cet acide α -amino-méthyléthylpropionique chauffé avec de l'acide formique suivant les indications de MM. E. Fischer et Warburg (1)

fournit un dérivé formylé
$$\begin{array}{c} C^2H^5-CH-CH-CO^2H \\ | \quad | \\ CH^3 \quad NHCHO \end{array}$$
 qui fond à 121-122°

après cristallisation dans l'eau bouillante. Trouvé : C, 53.14; H, 8.60 — calculé pour $C^7H^{13}O^3N$; C, 52.83; H, 8.17.

Lorsqu'après avoir saponifié l' α amido-méthyléthylpropionate d'éthyle par la potasse comme il a été dit ci-dessus, on traite la solution alcaline par le chlorure de l'acide paratoluène sulfonique (ce qui revient à appliquer la méthode Schotten Baumann) on obtient en suivant une marche identique à celle que nous avons déjà tracée (2) le dérivé toluène sulfoné correspondant qui est peu soluble dans le benzène bouillant d'où il se dépose en fines aiguilles fondant à 139°.

Nous nous attendions à obtenir, dans cette synthèse de l'isoleucine, deux racémiques différents à cause de l'existence des deux atomes de carbone asymétriques de la molécule. Il semble ne s'en faire qu'un seul, car tous les dérivés cristallisés que nous avons obtenus ne se sont jamais présentés que sous une seule forme bien que nous ayons fait varier les dissolvants et les méthodes de cristallisation.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 150. — Action des acides $\alpha\alpha$ -diméthyl- $\beta\gamma$ -dibromés sur les carbonates alcalins (II); par M. A. COURTOT.

Action de l'acide $\alpha\alpha\beta$ -triméthyl- $\beta\gamma$ -dibromobutyrique sur les carbonates alcalins.

Constitution de l'acide $\alpha\alpha\beta$ -triméthyl- $\beta\gamma$ -dibromobutyrique. — Comme nous l'avons montré, nous avons été amené à rechercher si la fixation du brome sur l'acide diméthylisopropénylacétique se fait normalement et sans transposition, et par suite si les deux atomes de brome se trouvent fixés sur des atomes de carbone voisins. Pour cela nous avons mis dans un ballon surmonté d'un réfrigérant 1^{gr},5 de poudre de zinc additionnée de 15 gr. d'éther

(1) FISCHER et WARBURG, *D. ch. G.* 1905, t. 38, p. 3997 (3) et *Bull. Soc. chim.* (3), 1906, t. 34.

(2) BOUVEAULT et René LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31 p. 1182.

absolu, puis nous avons ajouté peu à peu 10 gr. d'acide dibromé. La réaction fut très vive, et lorsqu'elle fut apaisée on la termina par un chauffage d'une heure au bain-marie. La masse fut reprise par l'eau, le zinc éliminé par lavages répétés à l'ammoniaque et à l'acide sulfurique étendu; la solution éthérée soumise à la distillation a alors donné un acide non saturé bouillant à 117° sous 28 mm., fusible à 35°, donnant un dibromure qui fond à 125° et qui est par conséquent de l'acide diméthylisopropénylacétique. La constitution de l'acide $\alpha\beta$ -triméthyl- $\beta\gamma$ -dibromobutyrique est donc vérifiée.

Action du bicarbonate de potassium. — Dans un ballon entouré d'eau glacée, on met une molécule d'acide triméthylidibromobutyrique et on y ajoute par petites portions une solution aqueuse très étendue de deux molécules de bicarbonate de potassium. On observe un dégagement lent et continu d'acide carbonique; ce gaz a été recueilli et mesuré, il s'en dégage environ deux molécules. Après avoir maintenu le ballon à 0° pendant environ 6 heures, on le laisse revenir à la température ordinaire et l'abandonne à lui-même jusqu'à cessation complète de dégagement gazeux. On extrait alors à l'éther qui entraîne les produits neutres; la solution aqueuse renferme du bromure de potassium en grande quantité et, acidifiée, ne cède rien à l'éther.

La solution éthérée a été distillée au bain-marie, puis additionnée d'eau et entraînée à la vapeur.

Il reste alors dans le ballon une petite quantité d'un résidu noirâtre et bromé à odeur fort désagréable, tandis que l'eau condensée entraîne avec elle un liquide mobile et léger qui, par addition de carbonate alcalin, se réunit en couche à la surface de l'eau.

Ce liquide extrait à l'éther et distillé passe presque entièrement entre 116° et 120° sous la pression atmosphérique; il est constitué par un alcool tertiaire, le diméthylisopropénylcarbinol, souillé d'une assez grande quantité d'impuretés bromées.

Pour débarrasser ce produit des impuretés halogénées qu'il contient, nous avons essayé sans succès différents moyens chimiques: ébullition avec la potasse, avec l'oxyde de plomb hydraté, avec la pipéridine; réduction au moyen de la poudre de zinc et de l'acide acétique.

Nous avons été plus heureux en employant la cristallisation comme moyen de purification: l'alcool tertiaire étendu de deux fois son volume de pétrole 20-40 a été placé dans un tube à large section, terminé à la partie inférieure par un tube très fin; le tout

a été refroidi à -80° dans un mélange d'acide carbonique solide et d'acétone. L'alcool ne tarde pas à cristalliser ; on adapte alors le tube fin à une essoreuse dans laquelle on fait le vide, le pétrole est aspiré et entraîne avec lui les impuretés bromées en abandonnant les cristaux de diméthylisopropénylecarbinol à l'état de pureté ; une distillation suffit ensuite pour obtenir l'alcool tertiaire pur.

Nous avons identifié le diméthylisopropénylecarbinol avec ce même carbinol, que nous avons préparé synthétiquement, au moyen de sa phényluréthane qui fond à $103-104^{\circ}$.

Action des carbonates neutres. — L'action des carbonates alcalins sur l'acide dibromé est analogue à celle des bicarbonates, mais elle est plus complète et donne le carbure diéthylénique provenant de la déshydratation de l'alcool tertiaire, le diisopropényle.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on met une molécule d'acide triméthylidibromobutyrique et on y ajoute en deux ou trois fois deux molécules de carbonate de potassium en solution dans l'eau. La réaction est très vive, il se produit un violent dégagement d'acide carbonique, et lorsqu'il est terminé on remplace le réfrigérant par une colonne et on distille jusqu'à ce que la vapeur entraîne des produits plus denses que l'eau.

Il reste alors dans le ballon une petite quantité de produits noirs, indistillables dans le vide, à odeur très désagréable et tout à fait analogue à celle du dibromure de diisopropényle, qui sont des composés halogénés dont nous n'avons pas recherché la nature.

Le distillat décanté et séché sur du carbonate de potassium est rectifié, et on peut en isoler trois produits distincts, bouillant respectivement à 70° , 105° et 118° .

La fraction qui bout à 70° est de beaucoup la plus importante ; elle est constituée par un carbure diéthylénique, le diisopropényle. La fraction qui bout à 105° existe en très petite quantité ; nous n'avons pu en isoler suffisamment à l'état de pureté pour en faire l'analyse, mais elle précipite par le chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de soude et donne une semicarbazone qui cristallise dans l'éther en belles aiguilles fusibles à $155-156^{\circ}$ que nous avons analysées ; c'est de la pinacoline.

La présence de cette cétone s'explique facilement ; elle se fait à partir du diméthylisopropénylecarbinol au moyen de la transposition bien connue.

La fraction qui bout à 118° est peu importante et est constituée par du diméthylisopropénylecarbinol, que nous avons caractérisé par sa phényluréthane.

Action de la pyridine. — La pyridine réagit violemment sur l'acide diméthylidibromobutyrique; il se forme du bromhydrate de cette base et un composé qui se détruit à une température assez élevée en donnant de la pyridine et du diisopropényle.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant puissant, on met une molécule d'acide dibromé dissous dans trois à quatre fois son poids d'éther absolu; on y ajoute par fractions trois molécules de pyridine. La réaction est très vive, il se dégage de l'acide carbonique et il se précipite du bromhydrate de pyridine. On chauffe une demi-heure au bain-marie, puis on distille au bain d'huile. L'éther distille d'abord, puis la pyridine en excès; il faut élever la température de l'huile à 180° pour faire passer du carbure mélangé de pyridine, puis à 220° il se dégage de nouveau de la pyridine provenant sans doute de la décomposition de son bromhydrate.

Par rectification, on obtient le carbure très pur; il bout à 70° et a été identifié avec le diisopropényle au moyen de son dibromure, qui fond à 49°.

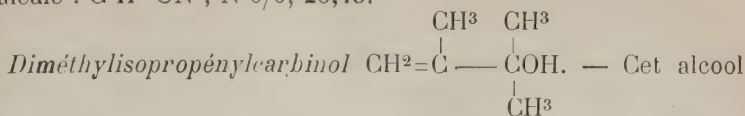
Déshydratation du diméthylisopropénylecarbinol. — Nous avons vérifié que l'alcool tertiaire que l'on obtient par action du bicarbonate de potassium correspond bien au carbure diéthylénique obtenu avec le carbonate neutre ou la pyridine.

Pour cela, nous avons fait bouillir pendant une demi-heure l'alcool tertiaire avec huit fois son poids d'acide sulfurique à 20 0/0; on étend d'eau et on distille. Le distillat séché sur du carbonate de potasse a été rectifié; on a ainsi obtenu un carbure bouillant à 70°, que l'on a identifié avec le diisopropényle au moyen de son dibromure fusible à 49°, et de la pinacoline, que l'on a caractérisée par sa semicarbazone fusible à 155-156°.

Semicarbazone de la pinacoline. — La pinacoline que nous obtenons, soit dans l'action des carbonates alcalins sur l'acide triméthylidibromobutyrique, soit dans la déshydratation du diméthylisopropénylecarbinol, soit enfin, comme nous le verrons, dans l'oxydation du diisopropényle par le permanganate de potasse, se forme à partir du diméthylisopropénylecarbinol au moyen d'une transposition d'un groupement méthyle, transposition bien connue. Cette cétone a été caractérisée au moyen de sa semicarbazone déjà préparée par Carlinfanti (1), semicarbazone qui, après recristallisation dans l'éther anhydre, fond à 155-156°.

(1) CARLINFANTI, *Gaz. ch. it.*, t. 27, II, p. 387.

Analyse : Subst., 0^{gr},963; N 22 c. c. (8°, 730^{mm},4); N 0/0, 26,68.
Calculé : C⁷H¹⁵ON³, N 0/0, 26,75.



tertiaire a déjà été obtenu par MM. Chupotsky et Mariuza (1) en faisant bouillir avec de l'eau le tétraméthyléthylène chloré.

C'est un liquide mobile possédant une légère odeur agréable, qui, par refroidissement, se prend en une masse d'aiguilles enchevêtrées, fusibles vers — 17° et qui bout à 118° sous la pression atmosphérique. Nous en avons déterminé le poids moléculaire par la méthode de Meyer en opérant dans l'anisol bouillant.

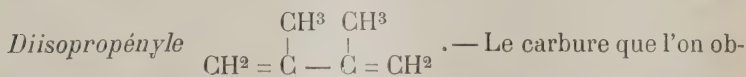
Poids moléculaire. — Subst., 0^{gr},790; volume 19^{cc},3 (41°, 748^{mm},4); P. M. = 97,4 — calculé: C⁶H¹²O, P. M. = 100.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1951; CO², 0^{gr},5160; H²O, 0^{gr},2089; C 0/0, 72.10; H, 11.98 — calculé: C⁶H¹²O, C 0/0, 72.00; H. 12.00.

Phényluréthane du diméthylisopropénylecarbinol. — On fait un mélange équimoléculaire de diméthylisopropénylecarbinol et d'isocyanate de phényle en évitant toute élévation de température qui entraînerait la déshydratation de l'alcool tertiaire.

Au bout d'une dizaine de jours, le tout se prend en masse; on dissout la phényluréthane dans le pétrole 40-60° bouillant et par refroidissement on obtient de longues aiguilles fusibles à 103-104°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3445; N, 18^{cc},9; (10°, 735^{mm},4); N 0/0, 6.40 — calculé: C¹³H¹⁷O²N, N 0/0, 6.39.



tient par action de l'acide triméthylidibromobutyrique sur les carbonates alcalins ou la pyridine est bien le diisopropényle. D'une part, en effet, les constantes physiques de ce corps, poids moléculaire, densité, indice de réfraction, point d'ébullition, sont identiques à celles qu'indiquent les auteurs ayant étudié le diisopropényle (2); d'autre part les dérivés dibromés et tétrabromés que nous en avons préparé sont identiques aux dérivés correspondants du diisopropényle que nous avons obtenu synthétiquement: enfin, nous avons oxydé par le permanganate de potassium, le

(1) CHUPOTSKY, MARIUZA, *J. Ph. Ch. russe*, t. 21, p. 432.

(2) COUTURIER, *Bull. soc. ch.*, t. 3, p. 4301. — MARIUZA, *J. ph. ch. russe*, t. 21, p. 435. — KONDAKOW, *J. ph. ch.*, t. 62, p. 166.

carbure diéthylénique étudié et les produits d'oxydation formés concordent avec la formule de constitution proposée.

Le diisopropényle est un liquide mobile, réfringent à odeur forte de carbure qui bout à 70° sous la pression atmosphérique.

Poids moléculaire. — Méthode de Meyer à 100°. Subst., 4^{gr},029, volume 25^{cc},8 (18°, 730^{mm},4) ; P. M. = 86 — calculé : C⁶H¹⁰, P. M. = 82.

Densité à 15°. — H²O, 2^{gr},9990, subst., 2^{gr},1925 ; D¹⁵ = 0^{gr},73074.

Indice et réfraction moléculaire à 15°. — N_x 1,4379 ; N_d, 1,4421, N_β 1,4527 ; N_γ, 1,4622 ; M_x = 29.45 — calculé : 28.90 0/0 ; M_d, 29.70 ; calculé : 28.93.

Analyse. — (I) subst., 0^{gr},1492 ; CO², 0^{gr},4791 ; H²O, 0^{gr},1594 ; C 0/0, 87.58 ; H, 11^{gr},95 ; (II) subst., 0^{gr},0964 ; CO², 0^{gr},3094 ; H²O, 0^{gr},1032 ; C 0/0, 87.53 ; H, 11.98 — calculé : C⁶H¹⁰, C 0/0, 87,81 ; H, 12.18.

Oxydation du diisopropényle. — Nous avons oxydé le diisopropényle au moyen du permanganate de potasse en solution à 5 0/0 et cette opération a été conduite comme nous l'avons plusieurs fois décrit. L'entraînement par la vapeur d'eau nous a fourni une petite quantité d'un produit à odeur cétonique donnant une semicarbazone fusible à 155-156°, qui est de la pinacolone ; cette cétone provient sans doute de la transposition d'une petite quantité de diméthylisopropénylecarbinol qui se forme dans la réaction.

La solution aqueuse, essorée et fortement concentrée a été acidifiée et épuisée à l'éther : elle cède à ce dissolvant un produit qui bout entre 25 et 30° sous 20 mm. et qui est constitué par un mélange d'acide formique aqueux et d'acide acétique. Nous avons éthérifié le tout par l'alcool éthylique, en présence de chlorure de calcium et par rectification nous avons obtenu et séparé du formiate d'éthyle et de l'acétate d'éthyle. Ce dernier éther est en quantité moindre que l'éther formique.

L'oxydation du carbure donne donc uniquement, si l'on met de côté la petite quantité de pinacolone obtenue, de l'acide formique et de l'acide acétique ; ce dernier acide provient vraisemblablement de l'oxydation de l'acide pyruvique dont la formation intermédiaire est probable. La formation de ces deux produits d'oxydation concorde avec la formule de constitution proposée.

Dibromure du diisopropényle

$$\text{CH}_2\text{Br} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CBr}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}^2$$

— C'est

le produit de l'action du brome sur une solution sulfocarbonique

de diisopropényle maintenue à 0° ; nous lui donnons cette formule de constitution que nous allons essayer de justifier.

Le dibromure du diisopropényle bout sans se décomposer à 105° sous 14 millimètres ; par refroidissement il ne tarde pas à cristalliser et ces cristaux dissous dans le pétrole 20-40° donnent par évaporation lente du dissolvant de magnifiques aiguilles jaunes, à odeur très désagréable, fusibles à 49°.

Analyse. — Subst., 2^{gr}, 167 ; AgBr, 3^{gr}, 259 ; Br 0/0, 66.38 — calculé : C⁶H¹⁰Br², Br 0/0, 66.12.



— A du diisopropényle en solution sulfocarbonique et maintenu à 0°, on ajoute lentement 4 atomes de brome et on abandonne le tout à la température ordinaire. On voit peu à peu la solution se décolorer en même temps qu'il se dégage un peu d'acide bromhydrique et il se dépose un corps solide qui, redissous dans le benzène bouillant, donne par refroidissement de beaux cristaux très réfringents et inodores de tétrabromure de diisopropényle. Ce tétrabromure que Mariuza (1) décrit comme fondant à 131° a été observé par nous fondant à 140°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2695 ; AgBr, 0^{gr}, 5024 ; Br 0/0, 79.40 — calculé : C⁶H¹⁰Br⁴, Br 0/0, 79.60.

Constitution du dibromure du diisopropényle. — L'étude de la constitution du dibromure du diisopropényle a été faite par divers auteurs qui ont abouti à des conclusions différentes. Les deux atomes de brome contenus dans ce composé sont-ils fixés sur des atomes de carbone voisins ou au contraire aux extrémités de la chaîne carbonée selon les vues de Thiele ? La question est fort complexe et bien loin d'être élucidée. Toutefois, comme nous possédions une certaine quantité (50 gr. environ) de diisopropényle très pur, nous avons résolu de tenter sur son dibromure quelques expériences propres à jeter un certain jour sur la position respective des atomes de brome dans ce composé.

La fixation du brome sur le diisopropényle a été faite à 0° et sur des quantités de carbure ne dépassant pas 20 gr. ; après avoir réuni le produit des différentes opérations semblables nous avons chassé le sulfure de carbone et la masse s'est prise en cristaux que baigne une petite quantité d'huile. Les cristaux ont été essorés et lavés à l'aide d'une petite quantité de pétrole refroidi ; ils fondent

(1) MARIUZA, *J. ph. ch.*, t. 21, p. 435.

à 49° et nous en avons obtenu 110 gr. La portion huileuse a été distillée dans le vide ; il passe d'abord à 105° sous 14 mm. quelques gr. du dibromure précédent qui cristallise et fond à 49°, puis la température du distillat s'élève et on recueille environ 20 gr. d'un produit qui bout à 115° sous 14 mm. à odeur très irritante et fusible vers 0°.

La formation d'un corps huileux à côté du dibromure cristallisé dans l'action à froid du brome sur le diisopropényle avait déjà été signalée par Kondakow (1), toutefois cet auteur n'avait point tenté l'étude de ce produit. Nous avons cherché à en dégager la nature et nous avons observé les réactions suivantes : si on ajoute à ce liquide deux à trois fois son volume de sulfure de carbone et qu'en le maintenant à 0° on y ajoute du brome, la solution se décolore très lentement en dégageant de l'acide bromhydrique et peu à peu on voit se déposer des cristaux de tétrabromure de diisopropényle qui fondent à 140°. Si on ajoute au liquide étudié une petite quantité d'alcool et un excès de zinc en grenailles, la masse s'échauffe fortement et en reprenant par l'eau on constate qu'il s'est formé une certaine quantité de diisopropényle. Enfin l'analyse montre que la proportion de brome contenue dans le composé étudié est bien plus considérable que dans le dibromure de diisopropényle et correspond presque à un dérivé tribromé. Pour ces raisons, nous sommes porté à croire que le produit liquide obtenu dans l'action du brome sur le diisopropényle et distillant vers 115° sous 14 mm. est, non pas un corps défini, mais un mélange de dibromure avec d'autres dérivés du diisopropényle renfermant plus de deux atomes de brome dans leur molécule.

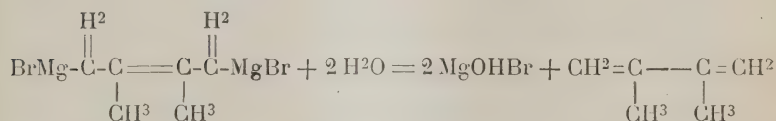
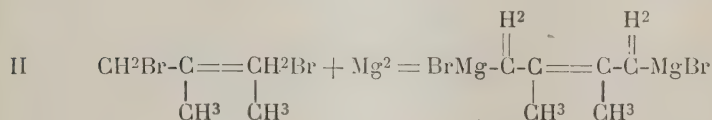
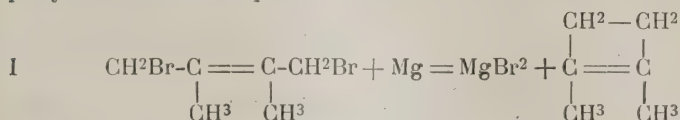
Le bromure de diisopropényle cristallisé réagit facilement sur le magnésium en régénérant le diisopropényle ; nous avons effectué la réaction de la façon suivante :

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, nous avons mis un atome de magnésium et 3 à 4 fois son poids d'éther absolu, puis nous avons ajouté peu à peu une molécule de dibromure. Il se produit une réaction très vive ; lorsqu'elle est calmée on chauffe à l'ébullition pendant une demi heure puis distille au bain-marie. Le distillat soigneusement rectifié a donné l'éther employé et un carbure bouillant à 70° que nous avons identifié avec le diisopropényle au moyen de son dibromure qui fond à 49° ; la quantité de carbure diéthylénique formé correspond à un rendement de 80 0/0 calculé par rapport au poids du dibromure employé.

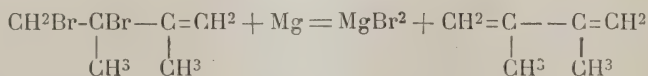
(1) Iwan KONDAKOW, *J. ph. ch. russe*, t. 62, p. 166.

Le résidu resté dans le ballon a été additionné d'eau et épuisé à l'éther ; on obtient ainsi une petite quantité d'un corps qui bout à 95° sous 15 mm. et qui, à l'analyse, contient une quantité de brome inférieure à celle exigée par un dibromure et correspondant à peu près à un dérivé monobromé du carbure monoéthylénique ; la très petite quantité de ce corps que nous avons eue entre les mains ne nous a pas permis d'en faire l'étude.

La réaction du magnésium sur le bromure de diisopropényle ne s'explique point si l'on suppose que les deux atomes de brome fixés suivant la théorie de Thiele, si telle était en effet la constitution de ce dibromure, le magnésium devrait ou bien provoquer la soudure des deux extrémités de la chaîne conformément au schéma I, ou bien donner naissance à un dérivé organo-magnésien qui, seulement après décomposition par l'eau, donnerait du diisopropényle, comme l'indique le schéma II.



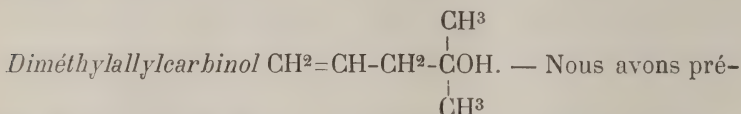
La formation immédiate de bromure de magnésium et de diisopropényle correspond au contraire à la réaction suivante :



Nous sommes donc amené à conclure que le dibromure du diisopropényle réagit sur le magnésium comme si ses deux atomes de brome étaient fixés sur des atomes voisins.

Synthèse du diméthylisopropénylecarbinol et du diisopropényle. — Nous avons vu que l'acide triméthylidibromobutyrique réagit sur le bicarbonate de potasse pour donner un alcool tertiaire non saturé répondant à la formule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}$ et donnant une phényluréthane fusible à 103-104°. Pour identifier cet alcool dont nous

ignorions la constitution, nous avons résolu de le comparer au diméthylallylcarbinol et au diméthylisopropénylcarbinol que nous avons préparés synthétiquement. La synthèse du diméthylisopropénylcarbinol a été faite en faisant réagir l'éthéro-iodure de magnésium-méthyle sur le méthacrylate d'éthyle et au cours de cette opération nous avons constaté que le dérivé organo-magnésien se fixe sur la double liaison de l'éther non saturé en donnant la méthyléthylacétone, cétone dont nous exposerons également la synthèse.



paré cet alcool tertiaire par condensation de l'acétone ordinaire avec l'iodure d'allyle en présence de zinc suivant la méthode connue (1).

Le diméthylallylcarbinol est un liquide mobile qui bout à 120° sous la pression atmosphérique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1574 ; CO², 0^{gr},4153 ; H²O, 0^{gr},1694 ; C 0/0, 71.96 ; H, 12.04 — calculé : C⁶H¹⁸O, C 0/0, 72.00 ; H, 12.00.

Phényluréthane du diméthylallylcarbinol. — On fait un mélange équimoléculaire de diméthylallylcarbinol et d'isocyanate de phényle que l'on abandonne pendant un mois à la température ordinaire. Au bout de ce temps le tout se prend en masse ; on dissout la phényluréthane dans le pétrole 40-60° bouillant où elle donne par refroidissement de fines aiguilles fusibles à 49-50°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2660 ; N 15^{cc},00 (8° 739^{mm}3), N 0/0 6,66. Calculé : C¹³H¹⁷O²N, N 0/0 6,39.

Action de l'éthéro-iodure de magnésium-méthyle sur le méthacrylate d'éthyle. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant on prépare, selon la méthode ordinaire, deux molécules d'éthéro-iodure de magnésium méthyle puis, en maintenant le ballon dans l'eau glacée, on laisse tomber goutte à goutte une molécule de méthacrylate d'éthyle additionnée de 2 à 3 fois son volume d'éther. Le tout est maintenu à 0° pendant environ 12 heures, puis on laisse revenir à la température ordinaire et on décompose le dérivé organomagnésien formé par l'eau. La masse est alors soumise à un entraînement par la vapeur d'eau ; nous avons en effet constaté que l'addition d'acide sulfurique dans le but de dissoudre la magnésie est à rejeter lorsqu'on prépare des alcools tertiaires non saturés.

(1) M. UND A. SAYTZEW, A., p. 185, 151, 175.

L'addition d'acide minéral met en effet en liberté une petite quantité d'acide iodhydrique qui se fixe sur la liaison éthylénique et lorsqu'on distille l'alcool tertiaire, cette trace d'halogène suffit pour le décomposer entièrement avec formation du carbure diéthylénique correspondant. C'est sans doute à cette cause qu'il faut attribuer ce fait que certains auteurs ayant voulu préparer par une méthode analogue des alcools tertiaires non saturés ont obtenu, non l'alcool cherché, mais le carbure produit par sa déshydratation.

Le distillat obtenu par entraînement à la vapeur d'eau est additionné de carbonate de potasse, extrait à l'éther et rectifié ; on recueille deux fractions qui se séparent facilement : l'une bout entre 65 et 80°, l'autre entre 115 et 122°. La fraction 65-80° est composée d'alcool éthylique et de diisopropényle ; ce carbure s'obtient facilement en lavant le mélange à l'eau qui entraîne l'alcool et en rectifiant ; le diisopropényle passe à 70° et son dibromure fond à 49°.

La fraction 115-122°, malgré plusieurs rectifications, ne donne pas un produit bouillant à point fixe ; nous nous sommes aperçu qu'elle est constituée par un mélange de cétone et d'alcool. Pour séparer ces deux produits nous avons additionné la masse d'un excès de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en solution aqueuse et lorsque la précipitation de la semicarbazone fut complète, nous avons essoré ; la solution aqueuse extraite à l'éther nous a donné le diméthylisopropénylcarbinol à l'état de purté.

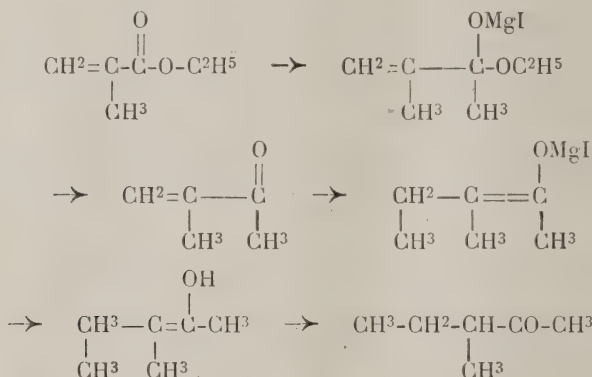
Le diméthylisopropénylcarbinol ainsi obtenu est un liquide mobile qui bout à 118° et qui par refroidissement cristallise en aiguilles enchevêtrées fusibles vers 17°. Il réagit lentement sur l'isocyanate de phényle pour donner une phényluréthane fusible à 103-104°. Il est donc identique à l'alcool tertiaire obtenu par action du bicarbonate de potassium sur l'acide triméthyl dibromobutyrique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1932 ; CO², 0^{gr},5888 ; H²O, 0^{gr},2126 ; C 0/0, 71.82 ; H, 12.31 — calculé : C⁶H¹²O, 0/0, 72.00 ; H, 12.00.

La semicarbazone obtenue précédemment a été recristallisée dans l'éther ; elle fond alors à 95-96°. Nous en avons régénéré la cétone par action de l'acide chlorhydrique ; en entraînant à la vapeur d'eau nous avons obtenu un corps à odeur agréable qui bout complètement à 116° sous la pression atmosphérique. Cette cétone est saturée et son analyse ainsi que celle de sa semicarbazone nous ont montré qu'elle contient 6 atomes de carbone dans sa molécule. Le point de fusion de la semicarbazone différant de celui de la

semicarbazone de la pinacoline, nous avons pensé avoir affaire à la $\alpha\alpha$ -méthyléthylacétone, ce que nous avons vérifié en la comparant à cette cétone préparée synthétiquement.

La présence de cétone saturée parmi les produits de la réaction montre qu'une molécule de dérivé éthéro-organo-magnésien se fixe sur la liaison éthylénique de l'éther non saturé. D'après M. Kohler (1), qui a étudié un certain nombre de ces fixations, le mécanisme de la réaction serait le suivant :



Le rendement de l'opération en cétone saturée n'est bon qu'à condition, d'effectuer la réaction rigoureusement à 0°, il atteint alors 30 à 40 0/0. Si, au contraire, on laisse la température s'élever vers 20° nous avons constaté qu'il se forme très peu de cétone, la proportion d'alcool tertiaire augmente et atteint environ 50 0/0 de la quantité théorique tandis qu'une proportion de plus en plus grande de cet alcool se déshydrate en donnant du carbure diéthylique.

Synthèse du diisopropényle. — Nous venons de voir que le diméthylisopropénylcarbinol est identique à l'alcool tertiaire obtenu par action du bicarbonate de potasse sur l'acide triméthyldibromobutyrique ; nous avons également voulu comparer le diisopropényle qu'il donne par déshydratation avec le carbure que l'on obtient par action des carbonates neutres sur le même acide dibromé. Pour cela nous avons opéré la déshydratation du diméthylisopropénylcarbinol au moyen de l'acide sulfurique comme nous l'avons déjà décrit et nous avons également obtenu un peu de pinacoline et du diisopropényle bouillant à 70° et donnant par action du brome un dibromure fusible à 49° et un tétrabromure fusible à 140°. Ces deux

(1) E. P. KOHLER, *Am. ch. J.*, t. 31, p. 642 et t. 33, p. 21.

bromures sont identiques aux bromures correspondants du carbure à comparer ce qui vérifie la constitution de ce carbure.

Synthèse de la méthyléthylacétone. — Nous avons effectué cette synthèse en remplaçant successivement par un groupement éthyle et un groupement méthyle les deux hydrogènes acides de l'acétylacétate d'éthyle ; la saponification de l'acétylméthylacétate d'éthyle ainsi obtenu donne la cétone cherchée.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on mélange 100 gr. d'acétylacétate d'éthyle, 125 gr. d'iodure d'éthyle et 100 gr. d'alcool éthylique absolu ; on y verse goutte à goutte l'alcoolate obtenu en dissolvant 18 gr. de sodium dans 360 gr. d'alcool. On termine la réaction en chauffant 2 heures au bain-marie puis on chasse l'alcool au bain-marie dans le vide, lave l'éther cétonique à l'eau acidulée et bicarbonate de potasse et enfin le sèche en le chauffant dans le vide jusqu'à commencement de distillation.

L'acétyléthylacétate d'éthyle ainsi obtenu est traité de la même façon par 100 gr. d'iodure de méthyle et la quantité correspondante d'alcoolate de sodium et on obtient l'acétyléthylméthylacétate d'éthyle.

Ce produit est saponifié par la potasse à 20 0/0 avec laquelle on le fait bouillir 3 heures ; on entraîne alors à la vapeur d'eau et on obtient la cétone cherchée ainsi qu'une certaine quantité d'éther β -cétonique non saponifié. Le rendement de l'opération en méthyléthylacétone est d'environ 50 0/0.

α -Méthyléthylacétone $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CO-CH}_3\text{)-CH}_3$. — La méthyl-

thylacétone que nous avons préparée synthétiquement ainsi que nous l'avons exposé, est identique à la cétone obtenue par action de l'éthéro-iodure de magnésium méthyle sur le méthacrylate d'éthyle ; nous avons identifié ces deux cétones par leur semicarbazone qui fond à 95-96°.

La méthyléthylacétone est un liquide à odeur pénétrante et camphrée qui bout à 116° sous la pression atmosphérique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1696 ; CO², 0^{gr},4462 ; H²O, 0^{gr},1829 ; C 0/0, 71.76 ; H, 12,07 — calculé : C⁶H¹²O, C. 0/0, 72.00, H, 12.00.

Semicarbazone de la méthyléthylacétone. — La méthyléthylacétone réagit immédiatement sur le chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de soude pour donner une semicarbazone.

Ce dérivé que nous avons fait recristalliser dans l'éther fond à 95-96°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},0999, N, 22^{cc}. 6 (7^e,737 mm.), N 0/0, 26.74 — calculé : C⁷H¹⁵ON³, N 0/0 26.75.

Méthyléthylacétoxime. — Cette oxime s'obtient par action du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de potassium en solution dans l'alcool méthylique sur la méthyléthylacétone.

C'est un liquide à odeur vireuse qui bout à 89° sous 20 millimètres.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1633, N, 17^{cc} (8,749^{mm}; 8), N, 0/0 12,47 — calculé : C⁶H¹³ON, N 0/0 12.17.

Méthyléthylacétonephénylhydrazone. — C'est le résultat de l'action de la phénylhydrazine sur la méthyléthylacétone.

La méthyléthylacétonephénylhydrazone est un liquide peu mobile qui, peu à peu, se colore en rouge puis en brun; il bout à 152° sous 10 millimètres.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1394, N, 17^{cc} (7^e,744^{mm}1.); N 0/0, 14,56 — calculé : C¹²H¹⁸ON², N, 0/0 14.40.

Conclusions. — L'action de l'acide triméthyl dibromobutyrique sur les carbonates alcalins nous a donné un alcool tertiaire et un carbure diéthylénique; nous avons identifié cet alcool avec le diméthylisopropénylecarbinol et le carbure avec le diisopropényle par différents moyens, en particulier en les reproduisant synthétiquement. Au cours des synthèses que nous avons faites, nous avons eu l'occasion d'observer un exemple de fixation directe des dérivés éthéro-organo-magnésiens sur la double liaison d'un éther sel non saturé αβ. Nous avons fait une étude sommaire des conditions dans lesquelles cette fixation se produit sur les corps non saturés de la série aliphatique et ce sont les résultats que nous avons obtenus qui font l'objet du paragraphe suivant.

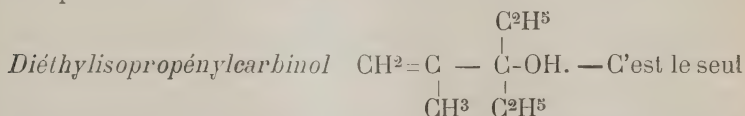
Fixation directe des dérivés éthéro-organo-magnésiens sur la liaison éthylénique des éthers sels non saturés αβ. — Certains exemples de fixation des dérivés éthéro-organo-magnésiens sur liaison éthylénique avaient déjà été décrits par M. E.-P. Kohler (1), mais les expériences de cet auteur avaient porté presque exclusivement sur des corps de la série cyclique. Les expériences que nous avons faites sur des corps de la série grasse nous ont amené à des conclusions différentes de celle de M. Kohler.

Action de l'éthéro-iodure de magnésium-éthyle sur le méthacrylate d'éthyle. — Nous avons fait réagir le méthacrylate d'éthyle sur l'éthéro-iodure de magnésium-éthyle exactement de

(1) E. P. KOHLER, *Am. Ch. J.*, t. 31, p. 642.

la même manière que sur l'éthéro-iodure de magnésium méthyle.

Après décomposition par l'eau et entraînement à la vapeur d'eau, nous avons obtenu un produit bouillant vers 150°; ce produit a été additionné de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en solution dans l'alcool méthylique et abandonné pendant 48 heures à la température ordinaire; au bout de ce temps nous l'avons additionné d'eau et distillé dans le vide. La vapeur d'eau entraîne complètement l'alcool tertiaire et nous n'avons pas obtenu trace de semicarbazone. Le méthacrylate d'éthyle réagissant sur l'éthéro-iodure de magnésium-éthyle ne donne pas de cétone saturée.



produit de la réaction précédente où le deuxième entraînement à la vapeur d'eau le donne à l'état de pureté.

La diéthylisopropénylecarbinol est un liquide mobile à odeur camphrée qui bout à 152°.

Analyse. — Subst., 2^{gr}, 117; CO₂, 5^{gr}, 814, H₂O, 2^{gr}, 382 C 0/0, 74,90, H 0/0, 12,59 — calculé : C⁸H¹⁶O, C 0/0, 75,00, H 0/0, 12,50.

Action de l'éthéro-iodure de magnésium-méthyle sur le crotonal. — Cette action avait déjà été étudiée par Grignard (1) qui obtint uniquement du méthylpropénylecarbinol. Nous avons répété cette réaction en opérant à très basse température et dans le produit obtenu nous avons recherché des traces de cétone par action du chlorhydrate et semicarbazide suivi d'un entraînement à la vapeur d'eau dans le vide comme nous l'avons déjà décrit. Nous avons constaté que dans la réaction il ne se forme pas trace de cétone et par conséquent la présence d'un radical électronégatif en α par rapport à la liaison éthylénique semble nécessaire pour qu'il y ait fixation de l'éthéro-iodure de magnésium-méthyle.

Méthylpropénylecarbinol CH³-CH=CH-CHOH-CH³. — Cet alcool secondaire est l'unique résultat de l'action de l'éthéroiodure de magnésium-méthyle sur le crotonal. Une seule distillation le donne à l'état de pureté; il bout à 122° sous la pression atmosphérique.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1730; CO₂, 0^{gr}, 4430; H₂O 0^{gr}, 1830, C 0/0, 69,79; H 0/0, 11,83 — calculé : C⁵H¹⁰O, C 0/0, 69,77, H 0/0, 11,63.

(1) *Ann., ch. Ph.*, [7], t. 24, p. 465.

Acétate du méthylpropénylecarbinol. — L'anhydride acétique étherifie facilement le méthylpropénylecarbinol et donne un liquide odorant qui bout à 138° sous la pression atmosphérique.

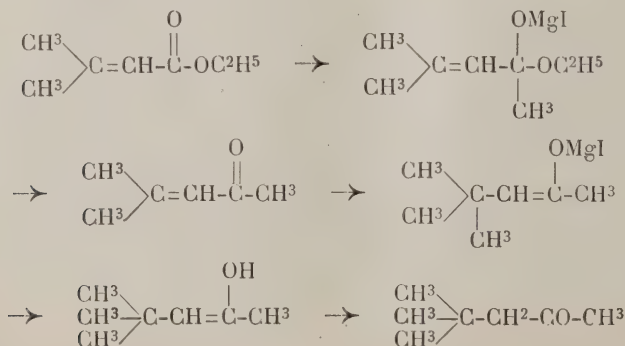
Analyse. — Subst., 0^{gr},2022; CO₂, 0^{gr},4851; H₂O, 0^{gr},1704; C 0/0, 65.43; H, 9.42 — calculé : C⁷H¹²O₂, C 0/0, 65.62; H, 9.37.

Phényluréthane du méthylpropénylecarbinol. — L'isocyanate de phényle réagit assez facilement sur l'alcool secondaire et donne une phényluréthane très soluble dans tous les dissolvants et que nous avons fait recristalliser dans le pétrole 20-40; elle fond à 43°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3680; N, 21^{cc},9 (11°,727 mm.); N 0/0, 7.83 — calculé : C¹²H¹⁵O₂N, N 0/0, 6.83.

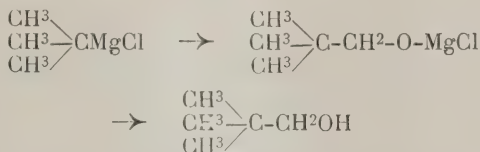
Action de l'éthéro-iodure de magnésium-méthyle sur le ββ-diméthylacrylate d'éthyle. — Cette réaction a été effectuée comme les précédentes; après entraînement à la vapeur d'eau, nous avons distillé et obtenu deux fractions distinctes : l'une, qui bout entre 70° et 90°, est constituée par un mélange d'alcool éthylique et de carbure diéthylénique, le diméthylpentadiène; l'autre, qui bout de 137° à 139°, est formée de diméthylisobuténylecarbinol à peu près pur. Ce dernier produit, soumis à l'action du chlorhydrate de semicarbazide, laisse précipiter lentement des cristaux d'une semicarbazone que nous avons séparée de l'alcool tertiaire en entraînant ce dernier par la vapeur d'eau dans le vide.

La semicarbazone ainsi formée est peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool; nous l'avons fait recristalliser dans un mélange d'éther et d'alcool où elle donne de longues aiguilles fusibles à 123-124°. La faible quantité de ce dérivé que nous avons pu obtenir ne nous a pas permis d'en régénérer la cétone; toutefois l'analyse nous montre que nous avons affaire à la semicarbazone d'une cétone possédant 7 atomes de carbone en sa molécule. Le mécanisme de la réaction est le suivant :



Un doute subsiste toutefois sur la constitution de la cétone obtenue, doute que nous avons essayé de dissiper en préparant synthétiquement la pseudobutylacétone. Nous allons voir que les essais tentés pour arriver à ce résultat ont abouti à des échecs.

Essais de synthèse de la pseudobutylacétone. — Sur du chlorure de butyle tertiaire, nous avons fait réagir le magnésium en présence d'éther, puis le polyoxyméthylène ; après décomposition par l'eau, nous avons obtenu l'alcool de Tissier.



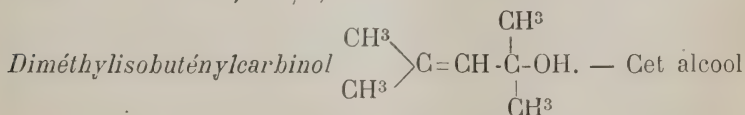
Nous avons alors essayé de préparer l'iodure de cet alcool et de le condenser en présence de zinc avec le chlorure d'acétyle, ce qui devait théoriquement nous donner la cétone cherchée ; les rendements de ces deux dernières opérations sont presque nuls et nous n'avons pu atteindre notre but.

Nous avons également tenté de substituer le radical pseudobutyle à un hydrogène acide de l'acétylacétate d'éthyle en opérant à la température ordinaire, afin d'éviter la décomposition du chlorure de butyle tertiaire par l'alcoolate de sodium. Comme la précédente, cette méthode ne nous a conduit à aucun résultat et nous avons abandonné cette synthèse.

Semicarbazone de la pseudobutylacétone. — La cétone obtenue par fixation de l'éthéro-iodure de magnésium-méthyle sur le diméthylacrylate d'éthyle est fort vraisemblablement la pseudobutylacétone ; il résulte, en effet, des expériences de Kohler (1) et aussi de l'action de l'éthéro-iodure de magnésium-méthyle sur le méthacrylate d'éthyle que le radical alcoyle se fixe sur l'atome de carbone en β par rapport au carboxyle.

La semicarbazone de la pseudobutylcétone est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther ; après recristallisation dans un mélange de ces deux dissolvants, elle fond à 123-124°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1150 ; N, 24^{cc}, 1 (7°, 739 mm.) ; N 0/0, 24.75 — calculé : C⁸H¹⁷ON³, N 0/0, 24.56.



(1) E. P. KOHLER, *loc. cit.*

tertiaire forme le produit principal de la réaction de l'éthéro-iodure de magnésium-méthyle sur le diméthylacrylate d'éthyle. Il a déjà été obtenu par Th. von Fellenberg (1), par action de l'iodure de magnésium sur l'oxyde de mésityle.

C'est un liquide à odeur camphrée qui bout sans se décomposer à 138° sous la pression atmosphérique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1983; CO², 0^{gr},5353; H²O, 0^{gr},2238; C 0/0, 73.62; H 0/0, 12.57 — calculé : C⁷H¹⁴O, C 0/0, 73.68; H 0/0, 12.28.

Phényluréthane du diméthylisobuténylcarbinol. — L'action de l'isocyanate de phényle sur le diméthylisopropénylcarbinol est très lente et exige environ 3 mois pour être complète.

La phényluréthane ainsi obtenue, dissoute dans le pétrole 40-60 bouillant, donne par refroidissement des aiguilles soyeuses qui fondent à 111°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3542; N, 18,3 (9°,734^{mm},1); N 0/0, 6.04 — calculé : C¹⁴H¹⁹O²N, N 0/0, 6.01.

Diméthyl-2.4-pentadiène-1.3 $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-C=CH-C=CH}^2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}^3 \qquad \qquad \text{CH}^3 \end{array}$ — On l'obtient

mélangé d'alcool dans la réaction de l'éthéro-iodure de magnésium-méthyle sur le diméthylacrylate d'éthyle. Pour l'obtenir à l'état de pureté, il suffit de laver ce mélange à l'eau et de rectifier.

Le diméthylpentadiène avait déjà été obtenu dans cette réaction à l'exclusion de l'alcool tertiaire par Grignard (2); c'est un liquide mobile qui bout à 90° sous la pression atmosphérique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1854; CO², 0^{gr},5934; H²O, 0^{gr},2091; C 0/0, 87.29; H, 0/0, 12.61 — calculé : C⁷H¹², C 0/0, 87.50; H 0/0, 12.50.

Dibromure du diméthylpentadiène. — Le diméthylpentadiène ne fixe à 0° que 2 atomes de brome et donne un dibromure dont nous n'avons point établi la constitution.

Ce dibromure est un liquide à odeur irritante qui bout sans décomposition à 65° sous 10 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2531; AgBr, 0^{gr},3735; Br 0/0, 62.79 — calculé : C⁷H¹²Br², Br 0/0, 62.50.

Conclusions. — La fixation directe des dérivés éthéro-organo-magnésiens sur liaison éthylénique avait déjà été observée par M. E.-P. Kohler (3), qui a obtenu de nombreux exemples de cette

(1) TH. VON FELLENBERG, *B.*, t. 37, p. 3578.

(2) GRIGNARD, *C. R.*, 1900, t. 130, p. 1324.

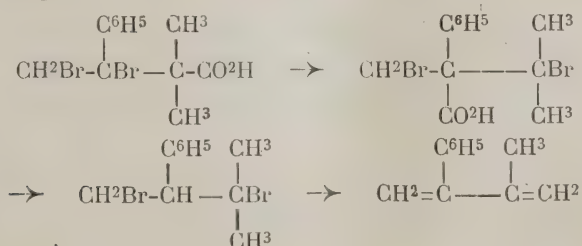
(3) E. P. KOHLER, *Am. ch. J.*, t. 31, p. 642.

réaction avec des cétones de la série cyclique non saturées $\alpha\beta$. Plus récemment, MM. E.-P. Kohler et Gertrude Héritage (1) ont également étudié l'action des dérivés organo-magnésiens sur les éthers-sels non saturés $\alpha\beta$, dérivés de l'acide cinnamique. Ces auteurs ont conclu de leurs expériences que les iodures de magnésium-alcoyle à poids moléculaire élevé se fixent facilement, mais que l'iodure de magnésium-méthyle, faisant exception à cette règle, réagit pour donner constamment un alcool tertiaire non saturé. Nos expériences montrent que les éthers-sels non saturés $\alpha\beta$ de la série grasse ne se comportent point de la même manière, puisque c'est au contraire l'iodure de magnésium-méthyle seul dont nous avons pu obtenir la fixation. Quant aux aldéhydes grasses non saturés $\alpha\beta$, leur grande aptitude à réagir sur l'iodure de magnésium-méthyle pour donner un alcool secondaire empêche toute fixation du composé organo-métallique.

La fixation des dérivés éthéro-organo-magnésiens sur liaison éthylénique semble donc être limitée, pour ce qui est particulier à la série aliphatique, à l'éthéro-iodure de magnésium-méthyle et aux éthers-sels non saturés $\alpha\beta$. La présence d'un radical électro-négatif en α de la liaison éthylénique semble être nécessaire, car la fixation du dérivé organo-magnésien ne se fait plus du tout sur les aldéhydes non saturés.

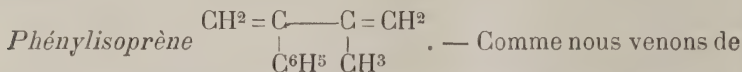
Action de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyl- β -phényl- $\beta\gamma$ -dibromobutyrique sur les carbonates alcalins.

L'action des carbonates alcalins sur l'acide diméthylphényl-dibromobutyrique est tout à fait parallèle à celle qu'ils exercent sur l'acide triméthyl-dibromobutyrique. Comme précédemment, nous admettons qu'il y a d'abord migration du carboxyle qui, par permutation avec l'atome de brome fixé sur le carbone tertiaire, donne l'acide $\beta\beta$ -diméthyl- α -phényl- $\beta\beta'$ -dibromobutyrique. Cet acide perd ensuite 1 molécule d'acide carbonique, 2 molécules d'acide bromhydrique et donne le phénylisoprène.



(1) E. P. KOHLER, and Gertrude Heritage, *Am. ch. J.*, t. 33, p. 21.

Nous avons fait réagir une solution aqueuse de 2 molécules de carbonate de potassium sur une molécule d'acide dibromé comme nous l'avons déjà décrit ; par extraction à l'éther on obtient un carbure, le phénylisoprène. La solution aqueuse, acidifiée par l'acide sulfurique étendu, nous a donné un corps solide neutre, la diméthyl- β -oxybutyrolactone, ce qui montre qu'une petite partie de l'acide dibromé a échappé à la transposition en se lactonisant.



le voir, ce carbure s'obtient par décomposition de l'acide diméthylphényldibromobutyrique. C'est un liquide odorant et mobile qui bout à 95° sous 24 mm. Il donne par action du brome à froid un dibromure liquide et indistillable.

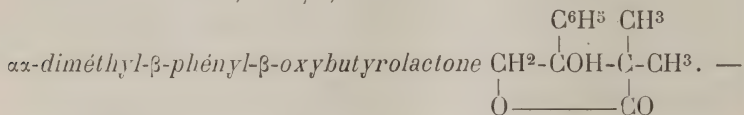
Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1324 ; CO², 0^{gr}, 4443 ; H²O, 0^{gr}, 1001 ; C 0/0, 91.53 ; H 0/0, 8.45 — calculé : C¹¹H¹², C 0/0, 91.66 ; H 0/0, 8.33.

Action du brome sur le phénylisoprène. — Si on ajoute à froid 4 atomes de brome à une molécule de carbure, dissous dans le sulfure de carbone, le brome disparaît peu à peu en même temps qu'il se dégage des fumées d'acide bromhydrique.

En chassant le dissolvant, il reste un corps qui cristallise lentement et dont la proportion en brome correspond à un dérivé tribromé. Ce dérivé provient vraisemblablement de la substitution du brome à l'un des hydrogènes du noyau dans le dibromure de carbure ; nous n'avons pas vérifié cette hypothèse.

Le dérivé tribromé de l'isoprène, après recristallisation dans un mélange d'éther et de pétrole 20-40, fond à 76°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 3216 ; AgBr, 0^{gr}, 4688 ; Br 0/0, 62.03 — calculé : C¹¹H¹¹Br³, Br 0/0, 62.66.



Cette oxylactone s'obtient en petite quantité dans l'action des carbonates alcalins sur l'acide diméthylphényldibromobutyrique.

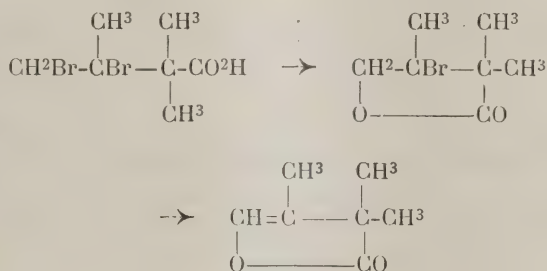
C'est un corps solide, soluble dans le benzène qui, purifié par recristallisations successives dans un mélange d'éther et de pétrole 40-60, fond à 115°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1598 ; CO², 0^{gr}, 4101 ; H²O, 0^{gr}, 1008 ; C 0/0, 70.01 ; H 0/0, 7.06 — calculé : C¹²H¹⁴O³, C 0/0, 69.90 ; H 0/0, 6.79.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 151. -- Sur les acides aldéhydes γ ; par MM. E. E. BLAISE
et A. COURTOT.

Les acides $\alpha\alpha$ -diméthyl- $\beta\gamma$ -dibromés (1), distillés sous la pression ordinaire, réagissent tous de la même façon; ils perdent une molécule d'acide bromhydrique et donnent la β -bromolactone correspondante. Par action ultérieure de la chaleur, action que l'on complète au besoin en faisant bouillir la bromolactone avec de la quinoléine, on enlève à cette bromolactone une nouvelle molécule d'acide bromhydrique et on obtient une lactone non saturée. On sait qu'en général la liaison éthylnique ainsi créée se place en $\alpha\beta$ par rapport au carboxyle, mais dans le cas particulier, à cause de la complète substitution de l'atome de carbone α , la double liaison se crée en $\beta\gamma$. Ainsi l'acide triméthyl- $\beta\gamma$ -dibromobutyrique donne lieu aux réactions suivantes :

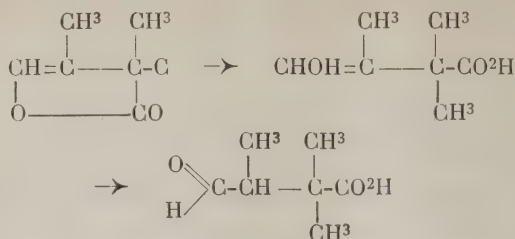


Cette réaction est générale et elle se produit également bien avec les acides du type $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ et ceux du type $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$. Un seul acide fait toutefois exception à cette règle, c'est l'acide diméthylvinylacétique; dans ce cas particulier la bromolactone, soumise à l'action de la quinoléine perd une molécule d'acide carbonique, une molécule d'acide bromhydrique et par une réaction analogue à celles que nous avons examinées dans un mémoire antérieur donne un carbure diéthylénique, l'isoprène.

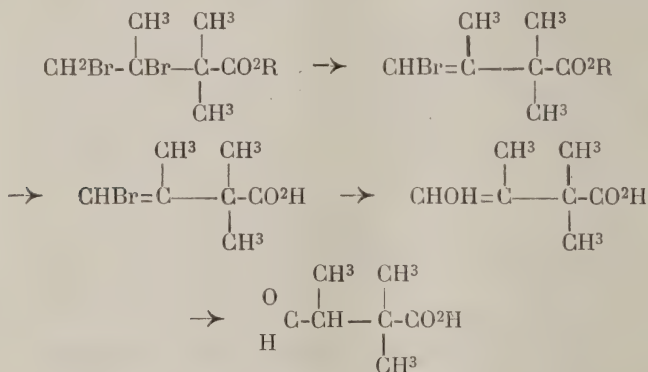
Les lactones non saturées $\beta\gamma$, ainsi obtenues, sont intéressantes; elles s'hydratent en effet facilement sous l'action des alcalis pour

(1) Voir mémoires antérieurs.

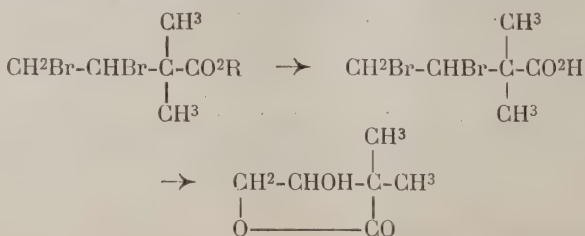
engendrer, suivant le degré de substitution de l'atome de carbone γ , soit un acide γ cétonique, soit un acide γ aldéhydique.



Dans la même note, nous étudions également l'action des alcalis sur les éthers sels des acides $\alpha\alpha$ -diméthyl- $\beta\gamma$ -dibromés. Nous avons constaté que ces éthers perdent tout d'abord une molécule d'acide bromhydrique et donnent un éther sel γ -bromo $\beta\gamma$ non saturé. L'action ultérieure de l'alcali saponifie l'éther, enfin le dernier atome de brome est remplacé par un oxhydryle et le terme ultime de la réaction est encore l'acide aldéhyde.

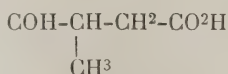
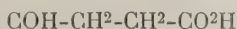


Comme précédemment, l'acide diméthyldibromobutyrique fait exception à cette règle ; son éther sel soumis à l'action des alcalis ou même des acétates alcalins se saponifie d'abord et l'acide dibromé formé réagit pour donner naissance à une β oxylactone.

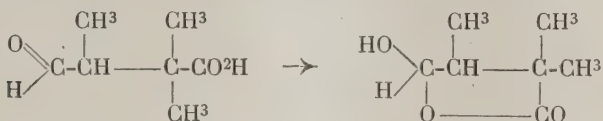


L'action de la chaleur et de la quinoléine sur les acides dibromés, ainsi que celle des alcalis sur les éthers de ces acides, constituent donc deux méthodes de préparation des acides aldéhydes γ ; toutefois la première est de beaucoup préférable, car les rendements qu'elle offre sont plus élevés et elle est d'un emploi plus facile.

Si les acides γ cétoniques sont relativement connus, les acides aldéhydes γ le sont au contraire fort peu. Deux d'entre eux seulement ont été obtenus par MM. Perkin et Sprankling (1) par hydrolyse des acétals correspondants. Ces auteurs les décrivent comme des huiles brunes indistillables, auxquelles ils assignent les formules de constitution suivantes :



Les acides aldéhydes que nous avons obtenus sont purs et cristallisés : l'étude de leurs propriétés nous a permis de montrer qu'à l'état libre ils existent sous la forme d'une γ oxylactone.



En effet ces composés ne possèdent point de fonction acide libre car ils sont neutres aux réactifs colorés et ne réagissent point sur les carbonates alcalins ; ils ne possèdent point non plus de fonction aldéhyde libre car ils ne recolorent point le réactif de Schiff. Par contre ils présentent toutes les réactions de la fonction alcool ; c'est ainsi que traités par un alcool en présence d'acide sulfurique ils donnent un éther oxyde et non point un éther sel acétal comme le ferait un véritable acide aldéhyde ; traités par l'anhydride acétique ils donnent un acétate, traités par l'isocyanate de phényle ils donnent une phényluréthane. L'existence de la chaîne lactonique a été mise en évidence par des mesures physico-chimiques, à l'aide de la méthode de Traube telle que l'ont employée MM. Haller et Muller (2). L'ensemble de tous ces faits démontre donc d'une façon irréfutable que les acides aldéhydes γ possèdent la formule de constitution oxylactonique que nous leur assignons.

La chaîne lactonique de ces γ oxylactones n'est pas très stable ; elle s'ouvre très facilement sous l'action des alcalis en mettant en

(1) PERKIN and SPRANKLING, *Ch. soc.*, t. 75, p. 11.

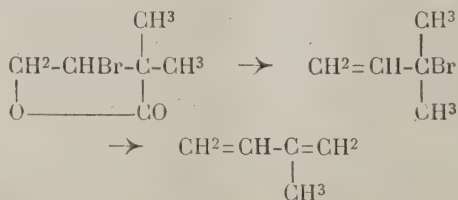
(2) A. HALLER et P. TH. MULLER, *C. R.*, 1900, t. 130, p. 221.

liberté la fonction aldéhyde, c'est ainsi que la liqueur de Fehling se trouve instantanément réduite. Elle s'ouvre également sous l'influence des réactifs azotés de la fonction aldéhyde et c'est ainsi que l'on obtient facilement des semicarbazones, oximes, phénylhydrazones et azines. Ces dérivés azotés doivent posséder une fonction acide libre ; ils réagissent en effet sur les carbonates alcalins et nous avons pu en préparer des sels.

Les acides aldéhydes γ de la série cyclique se présentant sous la forme d'oxylactones il eût été surprenant que les corps correspondants de la série aliphatique eussent normalement la constitution acide aldéhyde. Il résulte de nos expériences que la forme stable de ces composés est également la forme oxylactone et que par conséquent le parallélisme est complet entre les acides orthophtalaldéhydiques et les hémialdéhydes succiniques de la série grasse.

*Action de la chaleur et de la quinoléine sur l'acide
 $\alpha\alpha$ -diméthyl- $\beta\gamma$ -dibromobutyrique,*

L'acide diméthyldibromobutyrique est mis dans un ballon à tubulure latérale et distillé au bain d'huile ; il se dégage de l'acide bromhydrique, puis il distille un corps qui cristallise et qui, après recristallisation dans le pétrole 40 60 fond à 47° : c'est de la diméthylbromobutyrolactone. Cette bromolactone reste inaltérée par une deuxième distillation et nous l'avons fait réagir sur la quinoléine pour essayer d'obtenir la lactone non saturée. Dans un ballon surmonté d'une colonne on met la bromolactone avec 3 à 4 fois son poids de quinoléine ; on porte le tout à l'ébullition. Il se dégage alors de l'acide carbonique et un carbure très volatil que nous avons condensé dans un ballon refroidi au moyen de chlorure de méthyle bouillant. Ce carbure bout à 36° et est constitué par de l'isoprène que nous avons caractérisé par son dibromure et la dichlorhydrine du glycol qui lui correspond. Le mécanisme de la réaction est assez obscur, nous admettons qu'il y a départ du carboxyle, migration de l'atome de brome vers le carbone tertiaire et que le méthyl 2 bromo 2 butène 3 ainsi formé perd une molécule d'acide bromhydrique et donne le carbure diéthylénique.



Lorsque dans la réaction le dégagement gazeux a complètement cessé, il reste dans le ballon une masse goudronneuse insoluble dans tous les dissolvants. Afin de rechercher s'il ne s'est point formé un peu de lactone non saturée, nous avons distillé ce produit dans le vide et nous avons obtenu uniquement une petite quantité de quinoléine ; la décomposition de la bromolactone est donc complète.

Dibromure d'isoprène. — L'isoprène traité à 0° par une solution sulfo-carbonique de brome fixe deux atomes d'halogène en donnant un dibromure déjà décrit par Mokiewsky (1) et dont la constitution est encore discutée.

Le dibromure d'isoprène est un liquide mobile qui bout sans décomposition à 101° sous 19 millimètres.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2959; AgBr, 0^{gr},4895; Br 0/0, 70,40 — calculé : C⁵H⁸Br², Br 0/0, 70,10.

Méthylchlorobutaneglycol. — Nous avons caractérisé l'isoprène au moyen de la dichlorhydrine de glycol que l'on obtient en fixant sur le carbure deux molécules d'acide hypochloreux. Nous avons préparé ce dérivé suivant les indications de Ipatjew et Wittorf (2) et comme ces auteurs nous avons obtenu un corps solide qui après recristallisation dans le pétrole 40-60 fond à 81°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1312; AgCl, 0^{gr},2190; Cl 0/0, 41,29. — calculé : C⁵H¹⁰O²Cl², Cl 0/0, 41,04.

Action des alcalis sur le α-diméthyl-β-γ-dibromobutyrate d'éthyle. — Le diméthyl dibromobutyrate d'éthyle s'obtient facilement par action du brome sur le diméthylvinylacétate d'éthyle ; traité par la potasse il est immédiatement saponifié et l'acide dibromé formé réagit sur l'alcali comme nous l'avons décrit. Nous avons essayé de faire réagir l'acétate de potassium sur l'éther dibromé de la façon suivante : le mélange de deux molécules d'acétate de potassium dissous dans l'alcool et de une molécule d'éther dibromé est placé dans un appareil de Pfungst et chauffé pendant un jour à 135°. Il s'est formé du bromure de potassium que l'on sépare en essorant ; on reprend par l'eau, épuise à l'éther et distille la solution éthérée. On obtient d'abord de l'acide acétique, puis à 115° sous 17 millimètres il passe un corps qui ne tarde pas à cristalliser et qui fond à 47° ; c'est de la diméthylbromobutyrolactone.

Ces réactions nous montrent que dans le diméthyl dibromobutyrate

(1) MOKIEWSKY, J., *Ph. Ch. russe*, t. 30, p. 885, C., 1899, t. 1, p. 590.

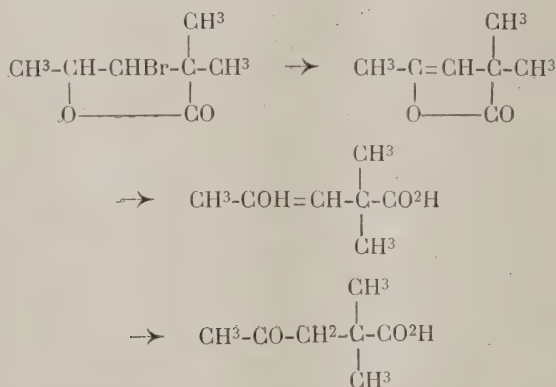
(2) IPATJEW, WITTORF, J. pr. [2], t. 55, p. 1-4.

d'éthyle la fonction éther sel est attaquée par les alcalis et les acétates alcalins de préférence à l'atome de brome β ; cette méthode ne permet donc point de préparer la lactone non saturée.

Action de la α -diméthyl- β -bromovalérolactone sur la quinoléine

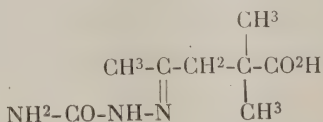
La diméthylbromovalérolactone distille sans décomposition sous la pression atmosphérique ; traitée par la quinoléine elle perd une molécule d'acide bromhydrique et donne la lactone non saturée correspondante.

La bromolactone est additionnée de 4 fois son poids de quinoléine et le mélange est chauffé à l'ébullition pendant 3 heures. Au bout de ce temps on distille la masse dans le vide jusqu'à ce que le distillat commence à se colorer en rouge. On lave le produit ainsi obtenu à l'acide sulfurique qui dissout la quinoléine et on épuise à l'éther. Ce dissolvant entraîne une petite quantité d'un corps liquide qui est constitué par de la lactone non saturée souillée de bromolactone ; ce produit dissous dans la potasse donne le sel de potassium de l'acide mésitonique.



Nous avons obtenu l'acide cétonique en trop petite quantité pour le purifier et l'analyser ; nous l'avons caractérisé au moyen de sa semicarbazone.

Semicarbazone de l'acide mésitonique



— L'acide cétonique impur que nous avons obtenu dans la réaction

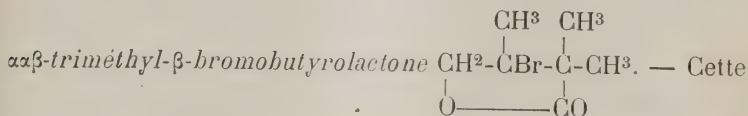
précédente précipite immédiatement par action du chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de soude et donne une semicarbazone qui, après recristallisation dans l'alcool étendu, fond à 197° et est identique à la semicarbazone de l'acide mésitonique décrite par Lapworth (1).

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1123 ; N, 20^{cc}, 4 (9° 720^{mm}) ; N 0/0, 21.09 — calculé : C⁸H¹²O³N³, N 0/0, 20.90.

Action de la chaleur sur l'acide α-β-triméthyl-βγ-dibromobutyrique.

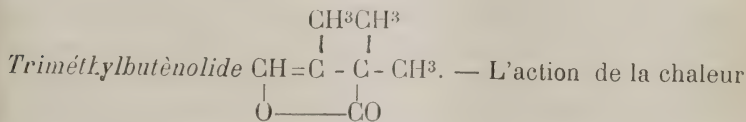
Dans un ballon à tubulure latérale on introduit l'acide triméthyl-dibromobutyrique et on chauffe au bain d'huile ; vers 160° il commence à se dégager un gaz fumant à l'air et constitué par de l'acide bromhydrique qui contient de l'oxyde de carbone à l'état de trace. Lorsque la température du bain atteint 220° il distille un liquide coloré en brun et il ne reste plus dans le ballon qu'une petite quantité d'un produit bromé et noirâtre, en quantité qui varie avec la durée de l'opération.

Le distillat est rectifié dans le vide et on peut en isoler deux produits distincts : l'un qui passe à 58° sous 8 millimètres est de la lactone non saturée, l'autre qui bout à 135° sous 13 millimètres ne tarde pas à cristalliser, c'est de la bromolactone non décomposée. La lactone non saturée est obtenue avec un rendement d'environ 60 0/0.



bromolactone est un corps solide, soluble dans l'alcool et l'éther, que nous avons fait recristalliser dans un mélange d'éther et de pétrole 20-40, sous forme de parallélipipèdes fusibles à 194°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 3806 ; AgBr, 0^{gr}, 3426 ; Br 0/0, 38.38 — calculé C⁷H¹¹O²Br, Br 0/0, 38.64.



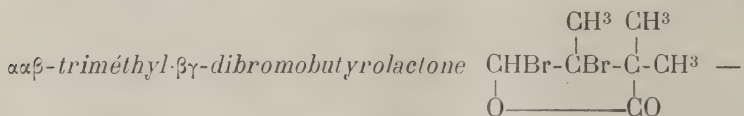
sur l'acide triméthyl-dibromobutyrique donne cette lactone toujours souillée de traces de bromolactone, dont les rectifications ne peu-

(1) Arthur LAPWORTH, *J. ch. soc.*, t. 85, p. 1220.

vent l'affranchir. Pour l'obtenir à l'état de pureté, nous l'avons étendue de un volume d'éther et deux volumes de pétrole 20-40 et nous avons refroidi le tout à -80° . La lactone cristallise et en essorant ces cristaux on obtient le produit cherché à l'état de pureté.

La triméthylbuténolide bout à 65° sous 12 millimètres et 174° sous la pression atmosphérique; par refroidissement elle se prend en masse et fond vers -25° .

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 2242$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 5460$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 1632$; C 0/0 66.42, H 0/0 8.14 — calculé : $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_2$, C 0/0 65.67, H 0/0 7.94.

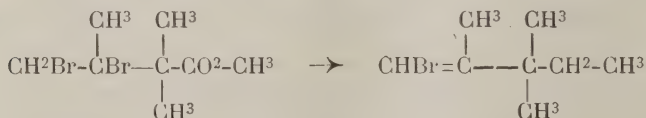


Le brome réagit lentement sur la lactone non saturée étendue de sulfure de carbone et maintenue à 0° ; le produit de cette action est un corps solide, soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène, que nous avons fait recristalliser dans le pétrole 40-60°.

La triméthyl dibromobutyrolactone se présente sous la forme de petits cristaux blancs qui fondent à $107\text{-}108^{\circ}$.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 2843$; AgBr, $0^{\text{gr}}, 3724$; Br 0/0 55.74 — calculé : $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$, Br 0/0 55.94.

Action de la chaleur et des alcalis sur l' $\alpha\alpha\beta\text{-triméthyl-}\beta\gamma\text{-dibromobutyrate de méthyle.$ — Le triméthyl dibromobutyrate de méthyle, distillé sous la pression ordinaire, se décompose en perdant de l'acide bromhydrique et donnant un éther bromé non saturé $\beta\gamma$.

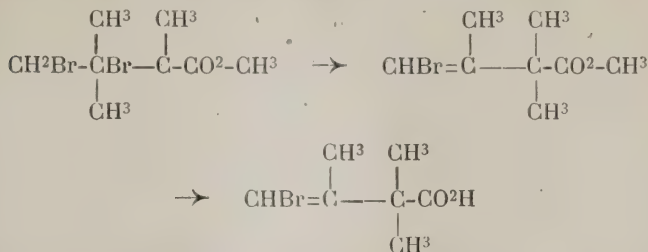


L'action de la potasse est identique, mais par saponification ultérieure de l'éther elle donne l'acide bromé non saturé.

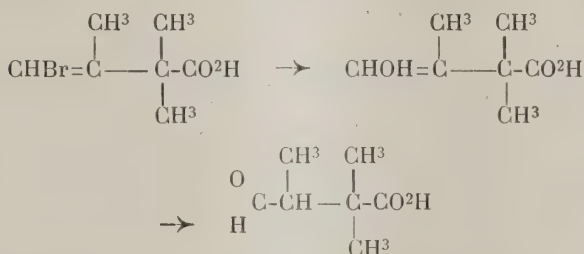
Nous avons soumis à l'ébullition un mélange de 3 molécules de potasse en solution aqueuse à 20 0/0 et de une molécule de triméthyl dibromobutyrate de méthyle; la couche d'éther entre rapidement en solution dans l'eau. Au bout d'une demi-heure on acidifie au moyen d'acide sulfurique et par épuisement à l'éther on obtient de l'acide $\alpha\alpha\text{-diméthyl-}\gamma\text{-bromoisopropénylacétique}$.

Ceci démontre que la potasse réagit tout d'abord pour enlever une molécule d'acide bromhydrique et créer une liaison éthyénique en $\beta\gamma$; la fonction éther-sel n'est saponifiée qu'ensuite. Si, en effet,

la fonction éther-sel était saponifiée d'abord, l'acide dibromé formé se décomposerait immédiatement, ainsi que nous l'avons vu. Le mécanisme de la réaction est donc le suivant :

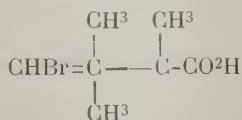


L'acide diméthylbromoisopropénylacétique est stable vis-à-vis de la potasse ; pour attaquer l'atome de brome qu'il contient, nous l'avons dissous dans un peu de carbonate de potassium et chauffé à 150° dans un appareil de Pfungst avec de l'hydrate d'oxyde de plomb fraîchement précipité. Au bout de 6 heures on essore le bromure de plomb formé, acidifie et épuise à l'éther ; on obtient une petite quantité d'acide aldéhyde γ que nous avons identifié au moyen de sa semicarbazone.



Cette méthode de préparation de l'acide aldéhyde est compliquée et donne de mauvais rendements ; nous allons voir que l'hydrolyse de la triméthylbuténolide permet de l'obtenir avec facilité.

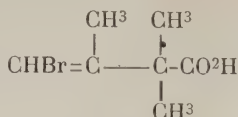
Acide diméthyl- γ -bromoisopropénylacétique.



— Cet acide, dont nous venons de voir la préparation, est un produit solide, très soluble dans l'éther et l'alcool qui, après recristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 59°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3094 ; AgBr, 0^{gr},2822 ; Br 0/0, 38,81 — calculé : C⁷H¹¹O²Br, Br 0/0 38,65.

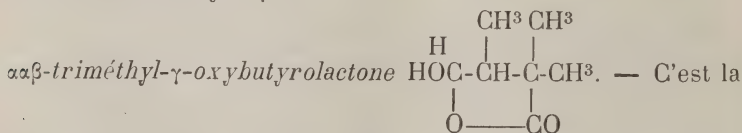
Diméthyl-γ-bromoisopropénylacétate de méthyle.



— Obtenu par action de la chaleur sur le triméthylidibromobutyrate de méthyle, cet éther est un liquide assez mobile qui bout à 104° sous 19 millimètres.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3846, AgBr 0^{gr},3223, Br 0/0 35.66 — calculé : C⁸H¹³O²Br, Br 0/0 36,18.

Hydrolyse de la triméthylbuténolide. — On verse peu à peu une molécule de potasse en sol. aqueuse à 20 0/0 dans une molécule de lactone non saturée, chauffée vers 70° ; la lactone se dissout lentement et on évite de prolonger l'action de l'alcali qui attaquerait la fonction aldéhyde. On lave alors le tout à l'éther qui enlève les impuretés que pouvait contenir la lactone et qui ne se sont point dissoutes ; on acidifie ensuite la solution alcaline, qui cède alors à l'éther l'acide aldéhyde γ.



forme sous laquelle se présente l'acide aldéhyde γ, ainsi que nous l'avons montré en tête de ce chapitre.

La γ oxy lactone est un corps solide, très soluble dans l'alcool, moyennement soluble dans le benzène, peu soluble dans l'eau et l'éther. Après recristallisation dans l'éther elle fond à 62-63°.

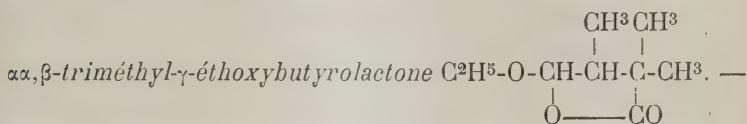
Analyse. — Subst., 0^{gr},2595, CO² 0^{gr},5548, H²O 0^{gr},1697, C 0/0 58.31, H 0/0 8.47 — calculé : C⁷H¹²O³, C 0/0 58.33, H 0/0 8.33.

Volume moléculaire de la triméthyl-γ-oxybutyrolactone. — Nous avons recherché l'existence d'une chaîne lactonique dans l'acide aldéhyde que nous avons obtenu, par des mesures physico-chimiques, basées sur la méthode de Traube, telle qu'elle fut employée par MM. Haller et Muller (1). Le volume moléculaire, mesuré en solution 1/4 normale dans le toluène à 20° présente une différence de 15,63 avec le volume moléculaire théorique de l'acide

(1) A. HALLER et Th. MULLER, *C. R.*, 1900, t. 130, p. 221.

aldéhyde calculé au moyen des chiffres de Traube et cette diminution de volume moléculaire permet de conclure à l'existence d'une chaîne lactonique. Nous ferons toutefois observer que le volume moléculaire de l' $\alpha\alpha$ -diméthylvalérolactone, corps de constitution très voisine de celle de la γ oxylactone ne présente qu'une différence de 8,46 avec le volume moléculaire de l'acide non saturé correspondant. La contraction moléculaire par fermeture de chaîne paraît donc être plus grande pour une γ oxylactone que pour une lactone ordinaire.

Volume moléculaire à 20. Densité du toluène $0^{\text{gr}},86597$; subst.: $1^{\text{gr}},6893$; toluène : $34^{\text{gr}},696$; densité de la solution $0^{\text{gr}},87472$. Volume moléculaire trouvé : $130^{\text{gr}},47$ — calculé : $V = 146^{\text{gr}},1$

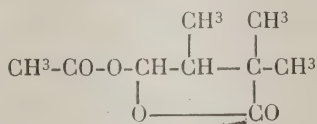


En chauffant à l'ébullition pendant 6 heures un mélange de une molécule d'oxylactone, 6 molécules d'éthanol et 10 0/0 en poids d'acide sulfurique, on obtient, non pas l'éther-sel acétal que donnerait un acide aldéhyde, mais un éther oxyde.

Le triméthyléthoxybutyrolactone est un liquide mobile, qui bout à 107° sous 11 millimètres.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}},2161$, CO^2 $0^{\text{gr}},4985$, H^2O $0^{\text{gr}},1813$, C 0/0 62.91, H 0/0 9.38 — calculé : $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^3$, C 0/0 62.79, H 0/0 9.30.

$\alpha\alpha\beta$ -triméthyl- γ -acétoxybutyrolactone.

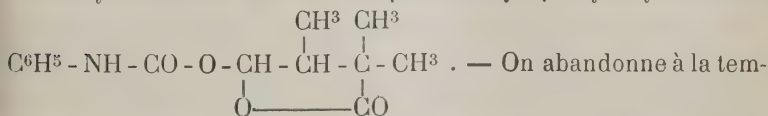


— Cet éther-sel est le produit de l'action de l'anhydride acétique sur la γ -oxylactone.

C'est un liquide presque inodore qui bout à 135° sous 11 mm.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}},2045$; CO^2 , $0^{\text{gr}},4365$; H^2O , $0^{\text{gr}},1404$; C 0/0, 58.21, H, 7.68 — calculé : $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^4$, C 0/0, 58.07 ; H, 7.53.

Phényluréthane de la $\alpha\alpha\beta$ -triméthyl- γ -oxybutyrolactone

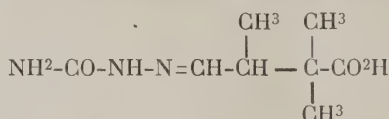


pérature ordinaire un mélange équimoléculaire d'isocyanate de phényle et de γ -oxylactone dissoute dans le minimum d'éther.

Au bout de 10 jours le tout se prend en masse ; on évapore l'éther et fait recristalliser la phényluréthane dans le pétrole 60 80, où elle donne des aiguilles brillantes qui fondent à 133-134°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1821 ; N, 9^{cc},00 (9°, 738^{mm}, 3) ; N 0/0, 5.50 — calculé : C¹⁴H¹⁷O⁴N, N 0/0, 5.32.

Semicarbazone de l'hémialdéhyde triméthylsuccinique

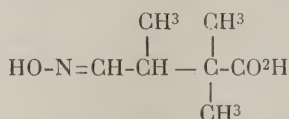


— La γ -oxylactone traitée par le chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de soude donne immédiatement la semicarbazone correspondant à l'acide aldéhyde.

Ce dérivé, très peu soluble dans l'éther, la benzène et l'eau, se dissout facilement dans l'alcool bouillant où il donne, par refroidissement, de petits cristaux qui fondent à 240° en se décomposant.

Analyse. — Subst., 0^{gr},0893 ; N, 16^{cc},2 (7°, 735^{mm}) ; N 0/0, 21.00 — calculé : C⁸H¹⁵O³N³, N 0/0, 20.89.

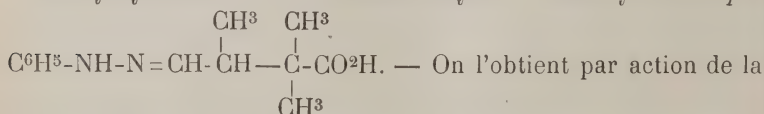
Oxime de l'hémialdéhyde triméthylsuccinique



— Nous avons dissous la γ -oxylactone dans le minimum d'eau chaude et nous y avons ajouté successivement les quantités théoriques de carbonate de potassium et de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans un peu d'eau. L'oxime se dépose peu à peu, elle est peu soluble dans l'éther et nous l'avons fait recristalliser dans l'eau chaude où elle se dépose par refroidissement en petits cristaux opaques qui fondent à 153° en se décomposant partiellement.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2282 ; N, 17^{cc},3 (9°, 735^m, 6) ; N 0/0, 8.88 — calculé : C⁷H¹³O³N, N 0/0, 8.80.

Phénylhydrazone de l'hémialdéhyde triméthylsuccinique

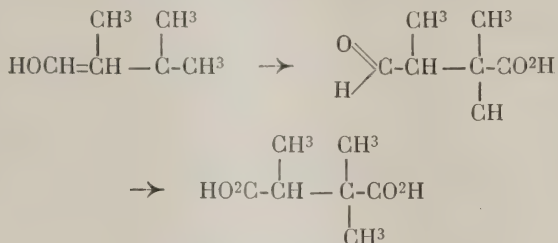


phénylhydrazine sur la γ -oxylactone à température ordinaire. Ce

dérivé, peu soluble dans l'éther, a été purifié par cristallisation dans l'alcool étendu, où il donne de petits cristaux légers qui fondent à 110°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1405; N, 15^{cc},4 (20°, 724^{mm}, 7); N 0/0, 12.17 — calculé: C¹³H¹³O²N², N 0/0, 11.97.

Oxydation de l'α-β-triméthyl-γ-oxybutyrolactone. — Afin de vérifier si la triméthyl γ-oxybutyrolactone possède bien la chaîne carbonée que son mode de préparation lui assigne, nous l'avons oxydée par l'acide chromique. Cette oxydation, qui n'offre rien de particulier, conduit à l'acide triméthylsuccinique et établit la constitution carbonée de l'oxylactone.



L'acide triméthylsuccinique, après recristallisation dans le benzène, fond à 125°, comme l'a indiqué Auwers (1).

Analyse. — Subst., 0^{gr},2234; CO², 0^{gr},4296; H²O, 0^{gr},1504, C 0/0, 52.45, H, 7.53 — calculé: C⁷H¹²O², C 0/0, 52.50, H, 7.50.

Action de la chaleur et de la quinoléine sur l'acide αα-diméthyl-β-phényl-βγ-dibromobutyrique.

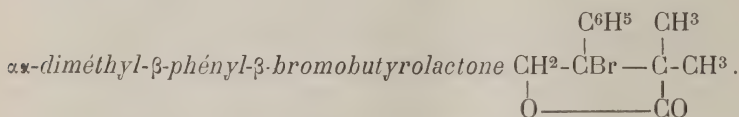
L'acide dibromé, placé dans un ballon à tubulure latérale, est chauffé au bain d'huile sous une pression d'environ 30 mm. Lorsque la température atteint 180° il se dégage de l'acide bromhydrique, puis, vers 220°, il distille un corps qui ne tarde pas à cristalliser, c'est la diméthylphénylbromobutyrolactone. L'action ultérieure de la chaleur sur cette bromolactone ne nous a pas permis d'obtenir la lactone non saturée; chauffée en effet dans le vide, la bromolactone distille sans décomposition, chauffée au contraire sous la pression atmosphérique, elle se détruit complètement en donnant des goudrons bromés.

Nous avons obtenu la lactone non saturée avec un rendement satisfaisant en faisant réagir la quinoléine de la façon suivante: La bromolactone est mélangée avec 4 fois son poids de quinoléine

(1) AUWERS, A., t. 292, p. 142.

et le tout est soumis à l'ébullition pendant 2 heures. La proportion de quinoléine employée et le temps de chauffage ont une grande influence sur le rendement de l'opération; si, en effet, on ne chauffe pas assez longtemps, la bromolactone reste en partie inattaquée, si on chauffe trop longtemps, il se forme des goudrons dont on ne peut rien tirer. Au bout de 2 heures la masse est devenue entièrement noire; on la distille dans le vide en poussant l'opération jusqu'à ce que le distillat devienne rouge foncé, puis on lave le produit ainsi obtenu à l'acide sulfurique étendu qui dissout la quinoléine et on rectifie. La lactone non saturée passe à 145° sous 10 mm. et ne tarde pas à cristalliser; on obtient ensuite une certaine quantité de bromolactone inattaquée qui, traitée à nouveau par la quinoléine, fournit une nouvelle quantité de lactone non saturée.

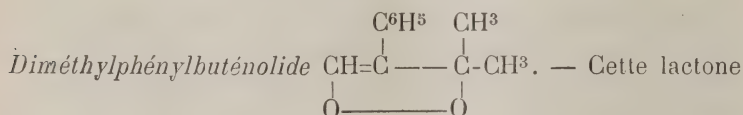
Le rendement de l'opération en lactone non saturée atteint environ 50 0/0.



— On l'obtient à l'état de pureté en distillant dans le vide le produit de décomposition par la chaleur de l'acide dibromé.

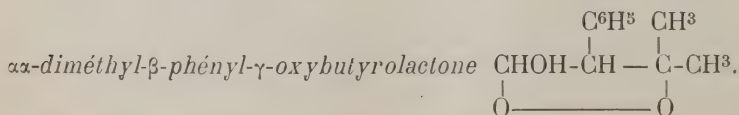
Cette bromolactone est un corps solide que nous avons fait recristalliser dans un mélange d'éther et de pétrole 40-60 où il donne des lamelles brillantes qui fondent à 131°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3745; AgBr, 0^{gr},2589; Br 0/0, 29.41 — calculé: C¹²H¹³O²Br, Br 0/0, 29.73.



non saturée, dont nous avons vu la préparation, bout à 145° sous 10 mm. et se solidifie par refroidissement. Deux ou trois cristallisations dans l'éther absolu la donnent exempte d'impuretés bromées en magnifiques cristaux fusibles à 70-71°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1663; CO², 0^{gr},4651; H²O, 0^{gr},0980; C 0/0, 76.39; H, 6.59 — calculé: C¹²H¹²O², C 0/0, 76.59, H, 6.38.



— C'est la forme stable de l'acide aldéhyde γ correspondant. On

l'obtient en hydrolysant la lactone non saturée au moyen de la potasse, comme nous l'avons vu précédemment.

La γ -oxybutyrolactone est un corps solide peu soluble dans l'éther, plus soluble dans le benzène et l'alcool. Par recristallisation dans le benzène on obtient de belles paillettes brillantes qui se décomposent déjà à 120° et fondent à 131° .

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1541$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 3963$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 0968$; C 0/0, 70.01, H, 7.02 — calculé : $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^3$, C 0/0, 69.90, H, 6.80.

Semicarbazone de l'hémialdéhyde diméthylphénylsuccinique
 $\text{C}^6\text{H}^5 \quad \text{CH}^3$

$\text{NH}_2\text{-CO-NH-N=CH-CH-}\overset{\text{CH}^3}{\underset{\text{CH}^3}{\text{C}}}\text{-CO}^2\text{H}$. — On l'obtient immédiatement

par action de la γ -oxylactone sur le chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de soude.

Ce dérivé, insoluble dans l'éther, donne par recristallisation dans l'alcool de petits cristaux qui fondent en se décomposant vers 220° .

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1460$; N, $20^{\text{cc}}, 3$ ($9^\circ, 729^{\text{mm}}$); N 0/0, 16.15 — calculé : $\text{C}^{12}\text{H}^{17}\text{O}^3\text{N}^3$, N 0/0, 15.97.

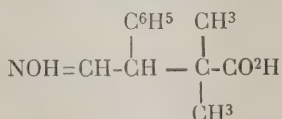
Semicarbazone de l'hémialdéhyde diméthylphénylsuccinate de

calcium $\left[\text{NH}_2\text{-CO-NH-N=CH-CH-}\overset{\text{C}^6\text{H}^5}{\underset{\text{CH}^3}{\text{C}}}\text{-CO}^2 \right]^2 \text{Ca}$. — Nous l'a-

vons préparée en neutralisant exactement la semicarbazone acide précédente par l'eau de chaux. On évapore à siccité dans le vide, puis fait recristalliser le sel de calcium dans l'alcool où il donne de petits cristaux durs et opaques.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1779$; N, $23^{\text{cc}}, 00$ ($18^\circ 734^{\text{mm}}$); N 0/0, 14.64 — calculé : $\text{C}^{26}\text{H}^{32}\text{O}^6\text{N}^6\text{Ca}$, N 0/0, 14.90.

Oxime de l'hémialdéhyde diméthylphénylsuccinique

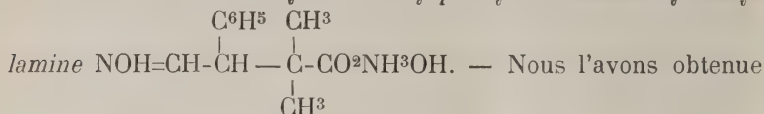


— L'oxylactone est dissoute dans la quantité théorique de potasse 10 0/0 et on lui ajoute peu à peu le poids nécessaire de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans un peu d'eau. L'oxime précipite, on la lave à l'acide chlorhydrique étendu et la fait recristal-

liser dans l'eau où elle donne de petits cristaux blancs qui se décomposent à partir de 140° et fondent vers 155°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2833 ; N, 15^{cc}, 8 (13°, 733^{mm}) ; N 0/0, 6.42 — calculé : C¹²H²⁵O⁸N, N 0/0, 6.33.

Oxime de l'hémialdéhyde diméthylphénylsuccinate d'hydroxy-

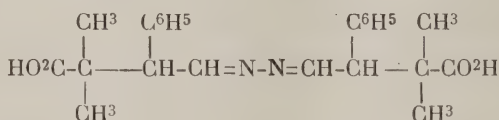


de la même façon que l'oxime précédente en employant des quantités doubles de potasse et de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Ce sel se présente sous forme de petites aiguilles insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau et l'alcool qui, après recristallisation dans le benzène, fondent en se décomposant vers 130°.

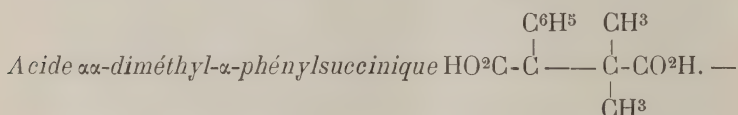
Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2750 ; N, 26^{cc}, 2 (13°, 733^{mm}) ; N 0/0, 10.97 calculé : C¹²H¹⁸O⁴N², N 0/0, 11.03.

Azine de l'hémialdéhyde diméthylphénylsuccinique



— On l'obtient par action d'une molécule d'hydrate d'hydrazine sur deux molécules de γ -oxylactone en solution dans l'alcool étendu. L'azine précipite, on l'essore, la lave à l'eau et la fait recristalliser dans l'alcool. Insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, cette azine fond à 210°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2525 ; N, 15^{cc}, 3 (19°, 730^{mm}) ; N 0/0, 6.80 — calculé : C²⁴H²⁸O⁴N², N 0/0, 6.86.



Par oxydation de la diméthylphényl γ -oxybutyrolactone au moyen de l'acide chromique nous avons obtenu un corps solide très soluble dans l'alcool, moyennement soluble dans l'éther, c'est de l'acide diméthylphénylsuccinique. Cet acide donne par recristallisation dans l'éther de petits cristaux qui fondent en se décomposant vers 180°

(Institut chimique de Nancy.)

N° 152. — Réactions nouvelles de quelques hydrols (Communication préliminaire; par M. R. FOSSE.

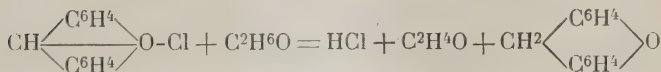
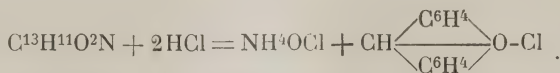
I. — D'après les travaux de R. Meyer et de Spiegler, la xanthone, malgré sa fonction acétone, ne se combine directement, ni à l'hydroxylamine, ni à la phénylhydrazine.

Le xanthidrol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CHOH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} C^6H^4$, d'après les recherches de M. Fosse, s'unit à froid à l'hydroxylamine et à la semicarbazide.

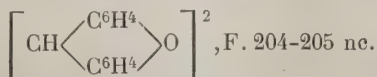
Le xanthidrol et l'hydroxylamine engendrent, avec perte d'eau, un corps azoté, $C^{13}H^{11}O^2N$, en aiguilles, formé d'après :



Ce nouveau dérivé de l'hydroxylamine, traité par l'alcool chlorhydrique chaud, se scinde en NH^4OCl et xanthane $\text{CH}^2 \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{smallmatrix} \text{O}$, avec formation simultanée d'aldéhyde. La réaction se fait en deux phases : dans la première $C^{13}H^{11}O^2N$, se sépare en présence d'HCl en hydroxylamine qui passe à l'état de sel et en chlorure de xanthyle instable $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{smallmatrix} \text{O.Cl}$; dans une 2^e phase, ce dernier se transforme en xanthane en prenant l'hydrogène nécessaire à l'alcool qui passe à l'état d'aldéhyde :

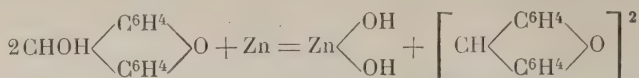


Sous l'influence de la chaleur $C^{13}H^{11}O^2N$, commence à fondre vers 140°, avec production d'eau et de gaz ; à 150° la matière fondue se solidifie en aiguilles, dépourvues d'azote. C'est une nouvelle substance le dixanthyle :



L'auteur a obtenu le dixanthyle dans plusieurs réactions. notam-

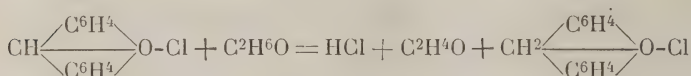
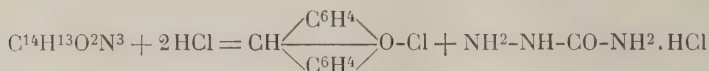
ment en traitant le xanthidrol en solution acétique ou acéto-chlorhydrique, par la poudre de zinc.



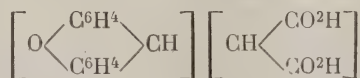
Le xanthidrol et la semicarbazide produisent à froid, avec perte d'eau, un corps azoté $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{O}^2\text{N}^3$ fondant v. 170-171° avec dégagement gazeux abondant :



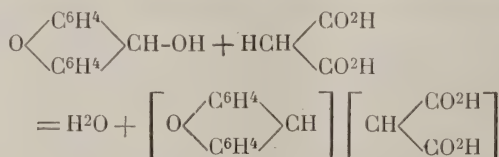
Ce dérivé semi-carbazique, traité par l'alcool chlorhydrique chaud, produit de l'aldéhyde, du xanthane et du chlorhydrate de semicarbazide :



II. Le xanthyle peut facilement être substitué à 1 al. d'H méthénique de l'acide malonique pour donner l'acide xanthyl-malonique :

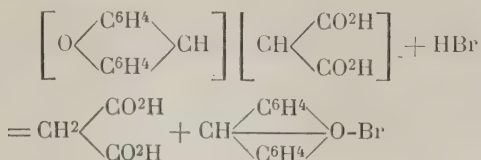


Ce nouvel acide engendré par une réaction curieuse et nouvelle, s'obtient aisément en mettant en présence au B.-M, en milieu acétique, le xanthidrol et l'acide malonique. En négligeant la formation d'un composé intermédiaire possible, il peut être considéré comme résultant de l'élimination d'une mol. d'eau entre l'OH pyranolique et un at. d'H méthylénique de l'ac. malonique :

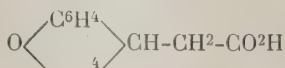


L'acide xanthylmalonique précipité par neutralisation de sa solut. alcaline se présente en tablettes brillantes argentées. Après dessiccat. dans le vide, cristallisat. du chloroforme il a été titré et

analysé. Il se décompose à partir de 140° avec formation d'un gaz et d'un liquide vert. Traité par l'acide acétique bromhydrique, au B.-M., il subit une curieuse rupture moléculaire en acide malonique et bromure de xanthyle.



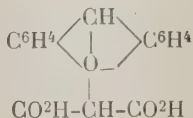
Par l'alcool chlorhydrique chaud, l'acide xanthylmalonique donne de l'acide malonique, du xanthane et de l'éthanal. Chauffé en présence de pyridine, il perd CO² et se transforme presque intégralement en acide xanthyl-acétique :



dont la molécule n'a pu être scindée par les hydracides.



Par suite de sa très facile rupture moléculaire, l'acide xanthylmalonique pourrait être considéré comme un dérivé de l'oxygène pyrylique :



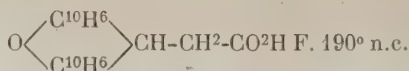
Toutefois, l'auteur croit devoir réserver, encore, cette constitution.

Le dianaphtopyranol et l'ac. malonique produisent l'acide dinaphtopyryl-malonique :

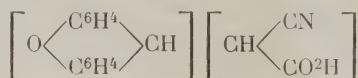


Il a été obtenu par l'acide malonique agissant soit sur le dinaphtopyranol, soit sur le bromure de dinaphtopyryle. HCl le dédouble en acide malonique et chlorure de dinaphtopyryle. Chauffé en pré-

sence de quinoléine il perd CO^2 et donne l'acide dinaphtopyryl acétique :



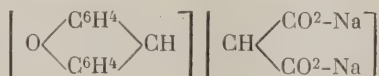
L'acide xanthyl-cyanacétique



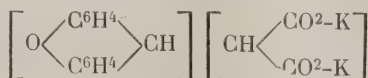
fond, avec décomp. à $164-166^\circ$, dérive d'une mol. de xanthydrol et d'acide cyanacétique, par soustraction d'une mol. d'eau. Il se scinde par HBr acétique en bromure de xanthyle et acide cyanacétique. Par décarboxylation à l'aide de la pyridine il se transforme en xanthylacétonitrile $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{C}^6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}_4 \end{array} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CN}$, F. 140° , non dédoublable par HBr acétique. Le xanthylacétonitrile par la potasse alcoolique, à l'ébullition se décompose en NH^3 et acide xanthylacétique $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{C}^6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}_4 \end{array} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO}^2\text{H}$.

MM. Fosse et Robyn, ont préparé et analysé quelques sels de ces acides.

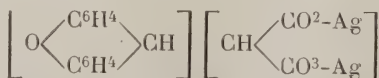
Xanthylmalonate de sodium :



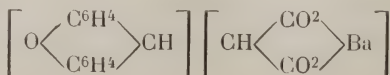
fines aiguilles blanches de l'alcool, *xanthylmalonate de potassium*, cristaux incolores retenant de l'alcool de cristallisation, devenant opaques à 100° et répondant à la formule :



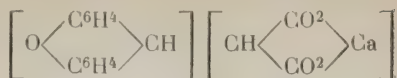
xanthylmalonate d'argent :



précipité blanc. *Xanthylmalonate de baryum :*



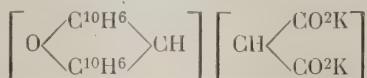
précip. blanc. *Xanthylmalonate de calcium* :



Dinaphtopyrylmalonate de sodium, cristaux brillants argentés de l'alcool, devenant opaques par dessiccation, à l'étuve en perdant du dissolvant de cristallisation.



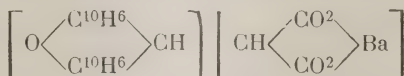
dinaphtopyrylmalonate de potassium :



paillettes transparentes. *Dinaphtopyrylmalonate d'argent* :



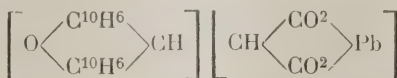
précipité blanc. *Dinaphtopyrylmalonate de baryum* :



cristaux microscopiques blancs. *Dinaphtopyrylmalonate de magnésium* :

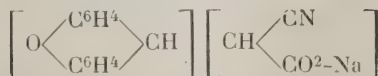


cristaux microscopiques. *Dinaphtopyrylmalonate de plomb* :

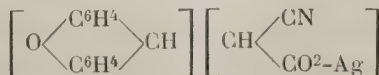


précipité blanc.

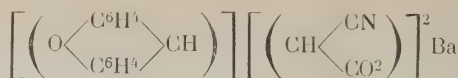
Xanthylecyanacétate de sodium :



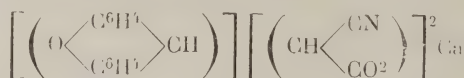
aiguilles blanches soyeuses. *Xanthylecyanacétate d'argent* :



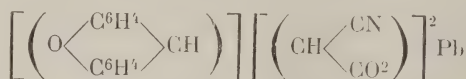
poudre blanche. *Xanthylecyanacétate de baryum* :



aiguilles incolores. *Xanthylecyanacétate de calcium* :

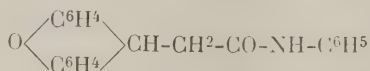


paillettes blanches. *Xanthylecyanacétate de plomb* :



cristaux microscopiques blancs.

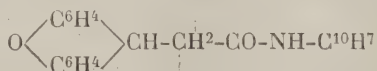
MM. Fosse et Baillon ont commencé l'étude de l'acide xanthylacétique par la préparation de l'analyse et quelques amides : *Xanthylacétanilide* :



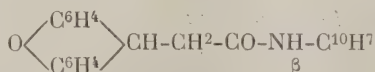
longues aiguilles soyeuses F. 213-214° n.c. *Xanthylacétylorthotoluide* :



belles aiguilles fines F. 215-216° n.c. *Xanthylacétylmétatoluide* F. 153-154° n.c. — *Xanthylacétylparatoluide* F. 204-205° n.c. *Xanthylacétylnaphtylamide* :



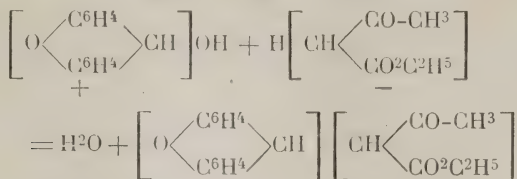
F. 210-211° n.c. *Xanthylacétylβnaphtylamide*



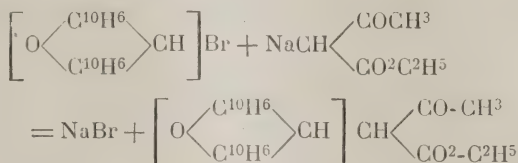
F. 225-216° n.c.

III. MM. Fosse et Robyn ont introduit les radicaux *dinaphtopyryl* et *xanthyl* dans diverses molécules électronégatives, telles que les éthers β cétoniques, les β dicétones, les éthers malonique et cyanacétique, Ce résultat a été obtenu suivant les cas : 1° par l'ac-

tion unique de la chaleur sur un mélange équimoléculaire de xanthydrol et d'éther β cétonique ou cyanacétique. *Par suite de la mobilité extrême de l'OH du xanthydrol, le radical positif xanthyle se soude au radical négatif, avec élimination d'une mol. d'eau.*



2° par chauffage en milieu acétique : du xanthydrol et des β dicétones ; du dinaphtopyranol et de l'éther acétylacétique ; 3° par double décomposition entre le bromure de dinaphtopyryle et les dérivés monosodés des éthers β cétoniques, des β dicétones, des éthers malonique et cyanacétique.



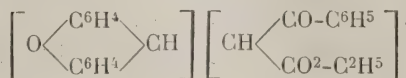
Dinaphtopyryle-acétylacétate d'éthyle :



gros cristaux F. 116-118°. Déjà signalé par l'un des auteurs, il y a quelques années. Soluble dans le benzène, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Décomposable par HCl en chlorure de dinaphtopyryle et acétylacétate d'éthyle. *Xanthyl-acétylacétate d'éthyle.*



cristaux blancs nacrés F. 87-89°. HBr acétique le scinde en bromure de xanthyle et acétylacétate d'éthyle. *Xanthylbenzoylacétate d'éthyle :*

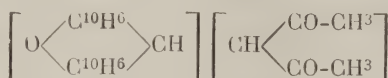


aiguilles F. 80°. *Xanthyl-éthylacétylacétate d'éthyle.* Longues paillettes caractéristiques F. 127-128°, résultant de l'action de

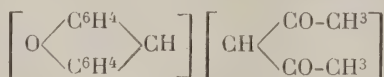
ICl²II⁵ et Na sur le xanthylacétylacétate d'éthyle. Si la substitution a eu lieu normalement, c-a-d sur le carbone tertiaire aliphatique, le corps répond à la formule :



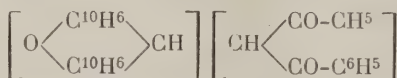
Dinaphtopyrrly-acétylacétone :



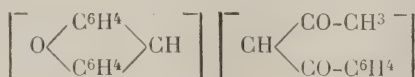
cristaux incol. F. 155-157 n.c. *Xanthylacétylacétone :*



longues aiguilles blanches F. 141-142° n.c. *Dinaphtopyrylbenzoylacétone :*



cristaux blancs fusibles avec décomp. v. 205-206° n.c. *Xanthylbenzoylacétone :*



cristaux bl. F. 170-171° n.c. *Dinaphtopyrylmalonate d'éthyle :*



gros cristaux F. 109-110°. *Dinaphtopyrylcyanaacétate d'éthyle :*



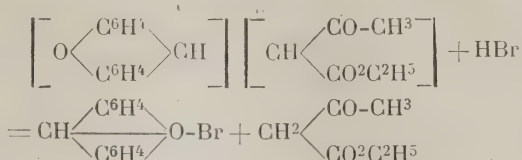
cristaux inc. F. 159-160° n.c. *Xanthylecyanaacétate d'éthyle :*



F. 125-127° n.c.

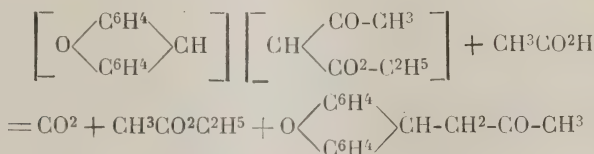
Tous ces corps rompent facilement leur molécule. *Les hydracides aqueux, ou suivant les cas, en solut. acétique, désunissent*

aisément les deux radicaux. Le radical électronégatif fixe l'H de l'hydracide, le pyryle prend l'halogène et passe à l'état de sel. Dans le cas du xanthyl-acétylacétate d'éthyle la réaction est la suivante :



Les éthers β cétoniques-xanthylés produisent avec l'acide acétique seul, en tube clos, un tout autre résultat. Ils se transforment en CO^2 , acétate d'éthyle et *xanthyl-cétone*, dont la molécule ne peut être scindée par les hydracides.

Le xanthylacétylacétate d'éthyle subit sous l'influence de l'acide acétique la dégradation suivante :

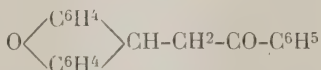


La xanthylpropanone :

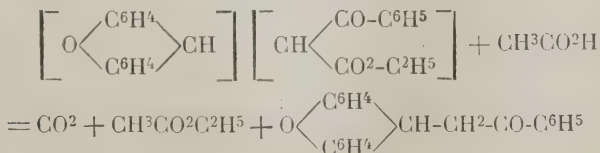


cristallise de l'éther de pétrole en très longues aiguilles, très fines F. 101-102°.

La xanthylacétophénone :

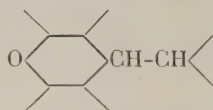


petits cristaux blancs F. 83-84° a été préparé par l'action de l'ac. acétique sur le *xanthylbenzoylacétate d'éthyle* :

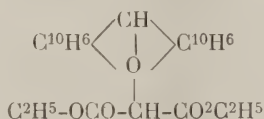


Pour représenter la constitution des dérivés pyrylés des molécules électronégatives on peut coupler les radicaux constituant de

divers façons : de carbone à carbone, de carbone à oxygène, d'oxygène à oxygène. Dans l'hypothèse d'une soudure carbonée, une seule formule à constitution se présente, c'est la suivante :



Si cette manière de voir paraît incompatible avec la rupture moléculaire si facile à provoquer, on est obligé de supposer que l'enchaînement des 2 radicaux se fait par l'intermédiaire d'un ato. d'oxygène. Dans le cas des dérivés de l'éther malonique, l'oxygène pyrylique servira de trait d'union. On pourra attribuer aux dinaphtopyryl malonate d'éthyle, la formule suivante :

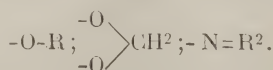


Mais la complication devient plus grande, dans les combinaisons pyrylées des éthers β cétoniques et des β dicétones. Deux atomes d'oxygène sont susceptibles de joindre les 2 radicaux : l'oxygène pyrylique ou l'oxygène du radical négatif énoïque.

A l'oxygène pyrylique $\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \dots$ On peut lier le radical négatif soit par le carbone méthénylique $\dots\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$; soit par l'oxygène de sa formule énoïque $\dots\text{O}-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \text{---}$ A l'oxygène du radical

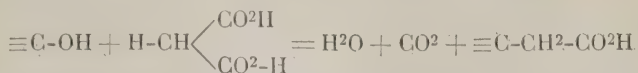
négatif énoïque $\dots\text{O}-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH} \end{array}$, on peut attacher le radical pyryle soit par le carbone ou de son noyau $\dots\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, soit par son oxygène $\dots\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$. Les auteurs n'adoptent provisoirement, aucune formule de constitution. Dans l'état actuel de leurs recherches, il ne se croient pas autorisés à trancher la question de savoir si la soudure des 2 radicaux se fait par le carbone ou par l'oxygène.

IV. Les réactions nouvelles qui viennent d'être rapidement esquissées ne sont pas toutes la propriété exclusive du xanthidrol et du dinaphtopyranol. Deux d'entre elles ont pu être obtenues avec des dérivés hydroxylés aromatiques, non pyraniques. Soit avec des hydrols substitués par les résidus :



soit même avec un carbinol non substitué dans ses noyaux comme

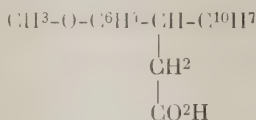
le triphénylcarbinol. M. Fosse en soumettant ces hydrols ou ce carbinol au traitement malonique a remplacé leur OH par le résidu acétique —CH²CO²H et préparé une série d'acides propioniques β-arylés, formés d'après :



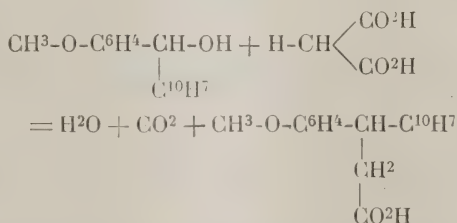
De même l'acide cyanacétique conduit à de nouveaux acides azotés.

On s'est procuré facilement la plupart des hydrols nécessaires, en utilisant les belles méthodes de synthèses de M. Grignard.

L'acide p. méthoxyphényl α naphtyl β propionique :



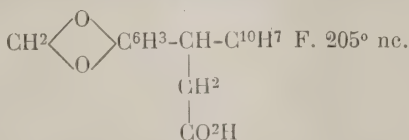
résulte de l'action de l'ac. malonique sur le p. méthoxyphényl-α naphtylcarbinol CH³-O-C⁶H⁴CHOH.C¹⁰H⁷.



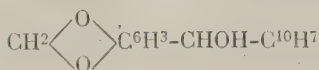
On a préparé et analysé son sel d'argent et son paratoluide :



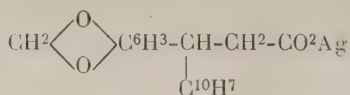
L'acide méthylène dioxy 3.4 phényl α naphtyl β propionique ;



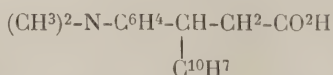
se forme en traitant par l'ac. malonique le méthylènedioxyphényl α naphtylcarbinol :



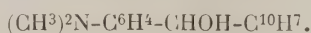
On a préparé et analysé son sel d'argent :



L'acide p. diméthyl aminophényl α naphtyl β propionique :

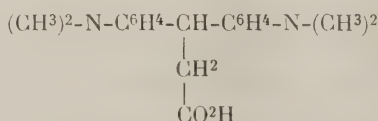


fond. v. 183° n.c provient du traitement malonique du p. diméthyl-amino phényl α naphtyl carbinol :



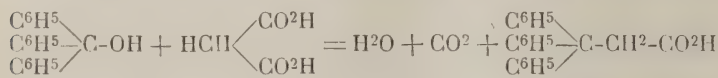
Ont été préparés et analysés ses sels d'Ag, Pb, Ca,

L'acide p.p. tétraméthyl diamino diphenyl β propionique :



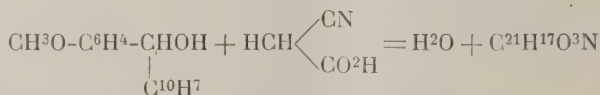
S'obtient aisément par l'action de l'acide malonique sur l'hydrol de Michler. Il fond de 222° jusqu'à 230° n.c. On a préparé et analysé ses sels de K et Ag.

Le triphénylcarbinol fondu avec de l'ac. malonique se transforme avec perte d'H²O et de CO² en ac. triphényl β propionique.



Identique à l'acide triphényl β propionique de Henderson, sa nature a été établie par l'analyse du sel d'Ag.

L'acide cyanacétique et le p. méthoxy-phényl-α-naphtyl carbinol CH³O-C⁶H⁴-CHOH.C¹⁰H⁷ perdent H²O et se transforment en un acide azoté C²¹H¹⁷O³N.

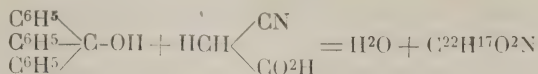


On a préparé et analysé son sel d'Ag C²¹H¹⁶O³NAg.

L'ac. cyanacétique et l'hydrol de Michler produisent également un acide, dont l'étude n'est pas terminée.

L'ac. cyanacétique et le triphénylcarbinol engendrent. 1° une

mat. insol. dans les alcalis f. v. 114-115°, contenant environ 20/0 d'azote; 2° un acide $C^{22}H^{17}O^2N$ en aiguilles incol. F. v. 155° avec décomp. résultant de l'égalité:



Le benzhydrol réagit sur l'ac. cyanacétique. On a isolé un corps azoté insoluble dans les alcalis, fondant v. 144-145°. Cette étude est continuée.

N° 153. — Procédé pratique d'extraction de la matière colorante des vins rouges. Emploi de l'œnocyanine au relèvement de la couleur des vins chaptalisés; par M. Maxime CARI-MANTRAND.

Il ne semble pas avoir été fait, jusqu'à présent, de tentative dans le but d'extraire industriellement la matière colorante principale des vins rouges (œnocyanine) à l'état de pureté, et d'utiliser cette substance au relèvement de la couleur des vins faibles ou de seconde cuvée.

Le procédé actuellement en usage consiste à extraire, par macération au contact de l'alcool de vin à 85°, la matière colorante contenue dans les marcs du vin fraîchement cuvé. Cette opération est fort longue; elle nécessite de 6 mois à un an avant de pouvoir utiliser l'alcool qui sert à remonter, en même temps que la couleur du vin, son degré alcoolique. On obtiendrait, sans doute, de meilleurs résultats en opérant cette dissolution à chaud, au moyen d'appareils appropriés; mais les formalités fiscales qui réglementent l'emploi de l'alcool au vinage des vins s'opposent à la vulgarisation de ce procédé. A noter, également, que les vins alcoolisés après fermentation, conservent pendant plusieurs mois un goût caractéristique d'eau-de-vie qui les déprécie.

On a également cherché à utiliser les lies de vin fraîches pour l'extraction de leur matière colorante. Celle-ci, associée aux matières pectiques contenues dans la lie, forme une laque difficilement soluble dans l'alcool. Un échantillon de lies fraîches, soumis pendant une heure à l'ébullition au réfrigérant ascendant avec de l'alcool à 85°, acidifié avec 20/0 d'acide tartrique, ne m'a donné qu'une assez faible quantité de matière colorante soluble dans l'alcool.

Le seul moyen pratique d'extraire l'œnocyanine est de recourir

au vin, en réservant pour cette opération les vins affectés à la distillerie, suffisamment colorés, les frais d'extraction étant les mêmes pour un vin riche en couleur que pour un vin pauvre.

Les procédés suivis dans ce but par Mulder en 1856, et A. Glénard en 1858, pour isoler à l'état de pureté l'œnocyanine ne sont pas applicables industriellement, ou du moins sans intérêt pratique, parce qu'à l'état de pureté absolue, cette substance est devenue à peu près insoluble dans l'eau et l'alcool de soluble qu'elle était primitivement dans le vin. Le commerce des boissons ne saurait donc utiliser une matière colorante obtenue par des procédés très coûteux, soluble seulement que dans l'alcool à 85° mélangé d'acide tartrique ou acétique (1).

Pour les raisons que je viens d'exposer, il me paraît intéressant de prendre date de la publication du procédé qui m'a servi à préparer l'œnocyanine sous forme de colorant soluble, différente, par conséquent, de celle obtenue par Mulder et Glénard. Mon procédé, expérimenté au laboratoire sur des vins rouges de différents cépages, de qualité bonne et mauvaise, m'a constamment donné l'intégrité de l'œnocyanine soluble dans l'eau alcoolisée, les vins alcooliques et sucrés, et en toute proportion, sans addition préalable d'alcool, dans les moûts de raisins concentrés et les sirops de sucre. Il me paraît également intéressant de mentionner que la précipitation de la matière colorante contenue dans les vins n'influe en rien sur le rendement en alcool et sa qualité.

Préparation de l'œnocyanine soluble.

On opère sur un litre de vin.

Le vin est additionné de sous-acétate de plomb en solution à 25° ou 28°, B. en quantité suffisante pour obtenir la précipitation intégrale de la matière colorante, environ de 10 à 15 0/0. On mélange par agitation, et on rassemble le précipité de couleur bleu cendré sur un filtre. On s'assure, par un essai préalable, que la précipitation de la matière colorante est complète, lorsqu'une portion du vin filtré ne précipite plus par addition de sous-acétate de plomb. La filtration est fort longue et nécessite plusieurs heures. Lorsque la totalité du précipité plombique a été recueillie sur le filtre, on procède au lavage à l'eau froide, afin de le débarrasser de l'excès de réactif. A cet effet, on détache à l'aide d'une spatule le précipité

(1) GLÉNARD, *Annales de Chimie et de physique*, 3^e série, t. 44, p. 366. — MULDER, *Chemie des Weines*, Leipzig, 1856, p. 228.

adhérent aux parois du filtre, de manière à faciliter sa pénétration par l'eau. On laisse bien égoutter avant d'ajouter une nouvelle quantité d'eau.

On peut également procéder au lavage par décantation en détachant avec la spatule, aussi exactement que possible, le précipité du filtre, et en le transvasant dans un vase contenant une grande quantité d'eau. On malaxe bien, et on laisse décanter. Le précipité, débarrassé de l'excès de sous-acétate de plomb, se rassemble assez rapidement. On le recueille à nouveau sur le même filtre et on termine par un ou deux lavages. On s'assure que le lavage est terminé lorsqu'une portion du liquide filtré ne précipite plus *sensiblement* par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique. Il est inutile de prolonger les lavages jusqu'à élimination de toute trace de plomb. On s'exposerait à une perte d'œnocyanine décélée par l'addition de l'acide sulfurique qui se colore en rose. On laisse le précipité plombique sur filtre pendant 24 heures.

On le détache ensuite à l'aide d'une spatule, et on le transverse, en évitant les pertes, dans une capsule de porcelaine tarée. On note le poids du précipité. Celui-ci varie suivant la nature du vin, sa richesse en extrait sec, son degré de coloration, en moyenne de 90 gr. à 150 gr. par litre de vin traité.

De l'ensemble du précipité pâteux (à 80 0/0 d'eau environ) rendu homogène par malaxage à l'aide de la spatule, on prélève une prise d'essai de cinq grammes que l'on tare exactement dans une petite capsule de porcelaine, afin de connaître la quantité d'oxyde de plomb réel combiné à la matière colorante. On sèche à l'étuve ou au bain de sable, et après dessiccation complète, on incinère au rouge sombre en ayant soin de couvrir la capsule afin d'éviter les pertes par projections.

La substance organique brûle avec déflagration. La combustion terminée, la capsule refroidie, on note le poids de l'oxyde de plomb que l'on ramène par le calcul au poids de la totalité du précipité contenu dans la capsule tarée. Celui-ci étant connu, on calcule la quantité d'acide sulfurique pur nécessaire à la conversion de PbO et $PbSO_4$.

On étend l'acide sulfurique de 2 volumes d'eau, et on le verse goutte à goutte sur le précipité plombique en remuant après chaque addition. La décomposition est immédiate. On la complète en chauffant la capsule quelques minutes au bain-marie pour rassembler le précipité de sulfate de plomb que l'on recueille sur un filtre sans plis. La filtration est rapide. On fait 3 épuisements à l'eau distillée bouillante pour enlever la totalité de la matière colorante.

L'ensemble des liqueurs constitue le $\frac{1}{4}$ du volume du vin, soit 250 cc. si l'on a opéré sur un litre de vin.

On laisse refroidir les liqueurs renfermant la totalité de l'œnocyanine. On note le volume dont on évapore une prise d'essai de 10 cc. ou 20 cc. dans une capsule de platine tarée, maintenue 3 heures au bain-marie d'eau bouillante, absolument comme s'il s'agissait du dosage de l'extrait sec d'un vin. On note le poids de la matière colorante sèche que l'on ramène au titre.

Lorsqu'on concentre au bain-marie dans une capsule de porcelaine une solution aqueuse d'œnocyanine, telle qu'elle vient d'être préparée, on ne tarde pas à s'apercevoir, après un certain temps d'évaporation, que la couleur primitivement douée d'un vif éclat, se ternit et s'irise de pellicules noirâtres adhérentes aux parois du vase. Elles vont en augmentant au fur et à mesure de la concentration. Elles finissent par former une masse goudronneuse de couleur violacée insoluble dans l'eau, partiellement soluble dans l'alcool à 85°.

L'altération de la matière colorante des vins rouges en solution aqueuse a lieu également par simple concentration à l'air. Une solution aqueuse d'œnocyanine fraîchement préparée, maintenue pendant deux semaines environ sous une cloche au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, s'est résinifiée en partie de la même manière que celle obtenue par concentration au bain-marie.

Comme il importe pour l'usage que l'œnocyanine soit sous forme d'extrait ou de poudre sèche, ce procédé serait inutilisable.

Mais j'ai constaté qu'il suffisait d'une certaine quantité de glycérine à la solution aqueuse d'œnocyanine pour empêcher toute altération.

Grâce à l'emploi de dix grammes de glycérine pure, j'ai pu concentrer jusqu'à consistance d'extrait fluide, à quelques grammes par conséquent, la matière colorante extraite de un litre de vin d'Espagne très coloré. J'ai donc basé, grâce à l'emploi de la glycérine, un procédé entièrement nouveau de préparation d'œnocyanine soluble.

Certains vins très colorés, tels que le Jacquez, le teinturier, l'alicante, soit seuls ou mélangés à d'autres vins, ne donnent qu'une partie de leur œnocyanine soluble à l'eau au moment de la décomposition plombique par l'acide sulfurique.

La matière colorante soluble à l'ébullition, se précipite par refroidissement, sous forme de flocons couleur lie de vin. L'addition de glycérine ne s'oppose pas à cette insolubilisation de cette partie

de la matière colorante qui constitue une perte appréciable pour l'évaluation du rendement.

J'ai donc modifié mon procédé de la manière suivante :

Le vin est décoloré par un léger excès de sous-acétate de plomb ; le précipité plombique est lavé, puis décomposé par la quantité calculée d'acide sulfurique. La dissolution est filtrée bouillante. Après épuisement, les liqueurs sont mises à refroidir jusqu'à complète précipitation de la matière colorante insoluble, ce qui nécessite quelques heures. On recueille celle-ci sur un petit filtre et sans lavage préalable, on la dissout à froid dans 20 cc. d'alcool à 85°.

On évapore au bain-marie en présence de cinq grammes de glycérine jusqu'à consistance d'extrait. On réunit à l'extrait de la partie du colorant soluble et on obtient ainsi la totalité de la matière colorante du vin.

Propriétés de l'œnocyanine soluble.

En solution dans la glycérine, l'œnocyanine possède une magnifique couleur rouge-grenat variable comme intensité suivant le vin dont elle est extraite. Elle est inaltérable, soluble en toute proportion, sans addition préalable d'alcool, dans les sirops de sucre et de fruits, les moûts de raisins, les vins alcooliques et sucrés (vins de liqueur).

Mulder et Glénard, et à leur suite M. A. Gautier, ont analysé et isolé à l'aide de procédés différents, la substance tinctoriale des vins de différents cépages. Il me paraît inutile de reproduire dans cette note le travail de ces savants que l'on trouve résumé dans l'excellent *Traité de la Sophistication des vins* de M. A. Gautier.

La matière colorante n'est pas due à une matière colorante unique. Suivant qu'on l'extrait des vins de tel ou tel cépage, la matière principale est d'une composition différente, et l'ensemble des matières retirées des vins qui ont été examinés forme une famille naturelle de corps très analogues mais non identiques.

Mon but est de démontrer qu'à l'aide de traitements industriels, on peut obtenir, avec récupération de l'alcool, l'intégrité de la matière colorante principale des vins rouges.

L'œnocyanine, en solution dans la glycérine, est susceptible d'applications :

1° Au relèvement de la couleur des vins chaptalisés (bourgognes et bordeaux) en remplacement des vins de coupages étrangers ;

2° En confiserie, en remplacement du carmin n° 40 et du rose

nouveau, couleurs d'aniline, altérables pendant la cuisson des sirops ;

3° A la coloration des vinaigres ;

4° A la coloration des moûts de vendange et des vins de liqueur.

L'évaluation du degré de coloration des vins naturels s'effectue ordinairement par la méthode colorimétrique (Colorimètres Dubosq, Salleron). Elle n'offre aucune garantie lorsqu'il s'agit de vins colorés artificiellement, ou nuancés par addition d'acides tartrique, citrique, phosphorique et sulfurique.

Le procédé qui m'a servi à extraire l'œnocyanine me paraît applicable à son dosage, en opérant sur 200 cc. de vin.

La matière colorante principale des vins rouges fait partie des éléments constitutifs de l'extrait sec au même titre que le tanin, le bitartrate de potasse, la glycérine. Son dosage ne saurait donc être négligé.

Dosage de l'œnocyanine dans les vins rouges (récolte de 1905).

DÉSIGNATION DES VINS	CARIGNAN.	ESPAGNE mêlé de 50 0/0 teinturier.	CARIGNAN et Aramon n° 1.	CARIGNAN et Aramon n° 2.	ALGÉRIE d. coupage.	ARAMON Carignan et Petit Bouschet	MISTELLE rouge (Es- pagne).
Volume du vin traité.....	1000 ^{cc}	1000 ^{cc}	1000 ^{cc}	1000 ^{cc}	1000 ^{cc}	1000 ^{cc}	1000 ^{cc}
Sous-acétate de plomb à 25°...	150	150	100	150	150	150	150
Volume du vin filtré.....	950	1035	983	1010	936	950	900
Poids du précipité plombique..	124 ^{gr}	95 ^{gr}	100 ^{gr}	138 ^{gr}	101 ^{gr} 50	134 ^{gr}	141 ^{gr} 73
Poids de l'oxyde de plomb.....	11,73	12,21	11,98	16,04	14,72	11,92	13,41
Poids de SO ⁴ H ² pour la décom.	5,15	5,36	5,20	7,03	6,43	5,23	5,893
Colorant fluide réel.....	9,26	12,243	13,80	18,76	17,20	13,20	13,30
<i>Analyse des vins.</i>							
Degré alcoolique.....	9°	11° 5	9°	9°	12° 3	9° 3	15°
Acidité totale en SO ⁴ H ²	4 ^{gr} 20	7 ^{gr} 35	4 ^{gr} 40	4 ^{gr} 40	4 ^{gr} 40	4 ^{gr} 16	2 ^{gr} 40
Acidité volatile en SO ⁴ H ²	»	4,40	»	»	»	»	»
Extrait sec à 100°.....	18,50	33,80	20,60	21,60	26,00	18,70	»
Sucre de raisins.....	»	»	»	»	»	»	227,0

N° 154. — Unification des méthodes de dosage du lactose dans le lait ; par M. G. PATEIN.

Tous les chimistes n'emploient pas le même procédé pour le dosage du *lactose* dans le lait ; les uns ont recours au *saccharimètre*, les autres à la *liqueur de Fehling* ; les résultats sont exprimés tantôt en lactose *anhydre*, tantôt en lactose *hydraté* ;

enfin certains modes opératoires nécessitent une correction qui n'est pas toujours faite. Pour ces diverses raisons les chiffres obtenus pour un même lait par des chimistes différents ne concordent pas toujours. Il serait très facile de se mettre d'accord sur les quelques points auxquels il faut attribuer ces divergences.

Pour le dosage polarimétrique l'emploi des *acétate* et *sous-acétate de plomb* doit être absolument rejeté : il faut recourir au *nitrate acide de mercure* pour débarrasser complètement le lait des matières albuminoïdes dont l'action lévogyre neutralise une partie du pouvoir rotatoire du lactose. Malgré cela le saccharimètre doit être réservé au *lait de vache* dont la matière sucrée est constituée uniquement par du lactose, alors que dans le *lait de femme* et celui de différents animaux on trouve des sucres ayant un pouvoir rotatoire différent de celui du lactose ; seul le dosage à l'aide de la liqueur de Fehling est général et peut s'appliquer à tous les laits.

Il est encore une autre cause d'erreur, c'est le *volume occupé dans le lait par les matières précipitées pendant la coagulation : beurre et caséine* ; en effet le dosage du sucre de lait porte toujours sur une fraction du *petit-lait* et c'est au litre de celui-ci que s'appliquent les chiffres obtenus. Pour avoir la teneur réelle du lait, il faudra donc, soit faire une correction, soit choisir un procédé dans lequel la teneur en lactose du liquide analysé soit la même que celle du lait. On arrive à ce résultat par divers moyens.

MÉTHODE DE POGGIALE. — Poggiale examinait le lait au polarimètre après défécation par le *sous-acétate de plomb* et l'acide sulfurique et admettait qu'un *kilogramme de lait de bonne qualité fournit 923 gr. de petit-lait* ; si on trouve, par exemple, pour celui-ci 57 gr. de lactose par kilogramme, on aura
$$\frac{57 \times 923}{1000} = 52^{\text{gr}},69$$
 par kilogramme de lait.

MÉTHODE DE MÉHU. — Ce chimiste déféquait également le lait à l'aide du *sous-acétate de plomb* et de l'acide acétique à chaud ; puis il faisait le raisonnement suivant : « le saccharimètre fait connaître le poids de lactose contenu dans 1000 cc. de petit-lait. Le poids de ces 1000 cc. de petit-lait est indiqué par le lacto-densimètre ; car si la densité est égale à 1.029 par exemple, le poids de ces 1000 cc. sera 1029 gr. Donc en divisant par la densité du petit-lait c'est-à-dire par 1029 dans le cas présent, le poids de lactose constaté dans 1000 cc. de petit-lait, on aura le poids de lactose de

1000 gr. de petit-lait, et par différence le poids de l'eau de ces 1000 gr. de petit-lait.

« Si donc on a déterminé la quantité d'eau et de matières fixes de 1000 gr. de lait, on obtiendra par une simple proportion la quantité de lactose qui correspond au poids de l'eau constatée dans 1000 gr. de lait brut ». Il indique donc les opérations suivantes :

1° Prendre la *densité du lait*, soit 1.031; déterminer l'*extract sec*, soit 124^{gr},2; d'où eau = 1.031 — 124.2 = 875^{gr},8 par kilogramme;

2° Doser le *lactose* dans le *petit-lait*, soit 55^{gr},52 par litre;

3° Prendre la *densité de ce petit-lait*, soit 1.029.

Donc 1 kilog. de petit-lait contient :

$$\text{lactose} = \frac{55,52}{1,029} = 53,95.$$

En négligeant les sels :

$$\text{eau} = 1000 - 53,95 = 946,05.$$

Donc pour 1 kilog. de lait on aura :

$$\frac{875,8}{946,05} = \frac{x}{53,95} \quad \text{d'où} \quad x = 49,94;$$

et pour 1 litre :

$$49,94 \times 1,031 = 51,49.$$

Il eut été beaucoup plus simple d'opérer de la manière suivante :

1° Prendre la *densité* du lait (1.031); déterminer l'*extract sec* sur 10 cc. de lait, soit 128^{gr},05 par litre :

d'où : eau = 1,031 — 128,05 = 902^{gr},95 par litre;

2° Prendre la *densité* du petit-lait et y doser le lactose comme précédemment, soit 55^{gr},52 et 1.029 :

d'où : eau = 1,029 — 55,52 = 973^{gr},48 par litre;

d'où : $\frac{902,95}{973,48} = \frac{x}{55,52};$

d'où : x = 51^{gr},50 par litre.

MÉTHODE D'ESBACH. A la méthode de Méhu, Esbach propose dans le *Journal des Connaissances Médicales* (1879) de substituer la suivante : il remplace d'abord le sous acétate de plomb par l'*oxyde rouge de mercure* additionné d'*acide acétique*; à 50 cc. de lait on ajoute 8 à 10 gr. d'*oxyde rouge* et X gouttes d'*acide acétique*, en opérant dans une fiole spacieuse, sans cela la coagulation serait

imparfaite. « Dans notre procédé, dit l'auteur, la goutte d'acide acétique joue le rôle d'intermédiaire qu'on appelait autrefois *action de présence*. Elle dissout un peu d'oxyde et le cède à la caséine ; redevenant libre, elle dissout du nouvel oxyde, etc... Mais il n'en est pas tout à fait ainsi, car une partie de l'acide se fixe à la caséine et il en résulte non de l'albuminate de mercure, mais un acétate double, variable comme composition suivant la caséine ou suivant l'espèce du lait qui la contient.

« La coagulation étant obtenue, il reste en plus du sérum réel une petite augmentation, une dilution du sérum d'environ 1 à 2 millièmes, due à la présence d'un peu d'acétate mercurique. Nous croyons inutile de faire cette minime correction ». C'est-à-dire que le sérum ne subit aucune modification de volume du fait de la défécation. Pour déterminer le volume de ce sérum, afin de calculer le poids de lactose contenu dans le litre de lait, Esbach considère deux cas selon qu'il s'agit d'un lait normal et de recherches approximatives, ou bien d'un lait mouillé et de dosage rigoureux. Dans le premier cas, il admet, à l'exemple de Poggiale, un sérum moyen fixe, et il évalue le *volume moyen de sérum* à 930 cc. pour un litre de *lait de vache* et 950 cc. pour le lait de femme. Pour le second cas il établit une donnée nouvelle, celle du *coefficient de volume* et du *coefficient de densité* ; « nous entendons par *coefficient de volume*, dit-il, *la place qu'occupe dans une solution 1 gr. de lactose anhydre* ; ce volume est égal à 0^{cc},605.

« Cette notion importante nous permettra de calculer facilement les *proportions respectives d'eau et de sucre* contenues dans un sérum. Sachant d'autre part, par la dessiccation d'un poids donné de lait, la quantité d'eau, nous obtiendrons par une simple proportion le poids de sucre qu'il contient. »

Le *coefficient de densité* représente la *densité que communique 1 gr. de lactose anhydre à 1000 cc. de la solution* qui le contient ; il est égal à 0^{gr},395, c'est-à-dire qu'un litre de solution qui contiendrait 100 gr. de lactose anhydre aurait pour densité 1,039.5. Les coefficients de volume et de densité du lactose sont constants quel que soit le lait considéré.

Pour calculer le volume du sérum, voici la méthode que recommande Esbach. Négligéant les sels, il considère le sérum comme formé d'un certain volume d'eau + un certain volume de sucre ; en multipliant donc le chiffre du lactose trouvé pour le sérum, soit P, par 0,605 on aura le volume occupé par le lactose et $1000 - P \times 0,605$ sera le volume de l'eau de ce sérum. Autrement dit, au lieu de déterminer l'eau du sérum par une prise de

densité, on la calcule à l'aide du volume occupé par le lactose; le reste de l'opération est le même que par la méthode de Méhu. Voici le détail des opérations :

1° Prendre la densité du lait, soit 1.031 et déterminer l'extrait sec, soit 128^{gr},05; on aura eau = 1.031 — 128.03 = 902.95.

2° Doser le lactose dans le *petit-lait*, soit 52^{gr},74 *anhydre*.

3° Calculer l'eau du petit-lait en posant :

$$E = 1000 - 0,605 \times 52,74 = 968,10;$$

$$\text{d'où : } \frac{902,95}{968,10} = \frac{x}{52,74} = 49.19 \text{ anhydre;}$$

et 51.77 hydraté. La méthode de Méhu nous avait donné 51^{gr}49.

Le petit-lait, convenablement dilué, peut également servir au dosage par la liqueur de Fehling; il est évident qu'ici encore il faut opérer la même correction. Esbach avait bien remarqué que, dans son mode de traitement du lait par l'oxyde de mercure et l'acide acétique, le sérum retient toujours du mercure dont la présence trouble les résultats obtenus à l'aide de la liqueur de Fehling, ce mercure agissant comme si la liqueur de Fehling était plus riche en cuivre, c'est-à-dire, qu'il faut plus de sérum pour obtenir la décoloration complète: il y a retard. Mais Esbach admet que cette quantité de mercure qui passe dans le sérum est constante pour un même lait ou pour des laits semblables, qu'elle varie d'un lait à un autre, s'ils sont d'espèces différentes ou d'une richesse inégale en albuminoïdes: il serait alors, d'après lui, facile de tenir compte de l'erreur par une détermination préalable. Cela ne nous paraît nullement démontré et nous considérons comme nécessaire de précipiter l'excès de mercure par la *poudre de zinc*.

MÉTHODE DU LABORATOIRE MUNICIPAL DE PARIS. — 10 cc. de lait sont mélangés à 90 cc. d'une solution d'acide acétique à 2 pour 1000; au bout d'un certain temps de contact on filtre et la liqueur filtrée qui contient le lactose au 1/10^e est dosée à la liqueur de Fehling. Le poids de lactose *anhydre* par litre est donné par la formule.

$$\frac{1000 \times 0,635}{n} = \frac{635}{n},$$

Dans laquelle n représente le nombre de centimètres cubes de liqueur acétique nécessaires pour réduire 10 cc. de liqueur de Fehling.

Cette méthode indique le poids de lactose contenu dans un litre

de sérum et non dans un litre de lait, mais la différence est négligeable étant donné le mode de dilution. Nous ferons seulement remarquer qu'on ne peut contrôler les résultats obtenus par un examen polarimétrique, le sérum étant trop étendu et incomplètement débarrassé, par l'acide acétique, de ses matières albuminoïdes.

MÉTHODE DE VILLIERS. — Dans un vase à précipité on verse 90 cc. d'acide acétique dilué aux deux millièmes et 10 cc. de lait ; on agite, filtre, et lave le filtre avec de l'eau ; les liqueurs sont portées à l'ébullition, filtrées de nouveau et le filtre lavé jusqu'à ce que le volume recueilli soit 200 cc. c'est-à-dire que la liqueur sur laquelle s'effectue le dosage représente le lait dilué exactement au vingtième ; il n'y a donc pas lieu à correction. Quant au dosage il se fait à la liqueur de Fehling et ne pourrait se faire au polarimètre, la solution de lactose étant trop diluée.

MÉTHODE D'ADAM. — Le petit-lait recueilli dans le dosage du beurre contient encore la caséine ; il est reçu dans une éprouvette graduée et additionné de 2 cc. d'acide acétique à 15 p. 100 ; on parait le volume de 100 cc. avec de l'eau distillée, on agite et on filtre ; le lactose est dosé dans le liquide filtré à l'aide de la liqueur de Fehling ; l'erreur est encore négligeable.

MÉTHODE DE G. PATEIN. — 1° *Prise d'essai*. Après avoir pris la *densité du lait* convenablement mélangé, on en prélève d'une part 10 cc. qui servent à déterminer l'*extract sec* et d'autre part 100 cc. qui sont versés dans une éprouvette ou un ballon jaugés.

2° *Coagulation*. On l'obtient au moyen de *réactif nitromercurique* ; celui-ci se prépare de la façon suivante : on prend 220 gr. d'*oxyde de mercure jaune au rouge* (celui-ci est préférable, car il est entièrement soluble) qu'on additionne de 3 à 400 gr. d'eau et de la quantité d'*acide azotique* exactement nécessaire pour le dissoudre à l'aide d'une douce chaleur (de 180 à 190 cc.) ; après refroidissement on ajoute quelques gouttes de *lessive de soude* jusqu'à l'apparition d'un précipité jaunâtre, on complète le volume d'un litre et on filtre. 10 cc. de ce réactif sont ajoutés aux 100 cc. de lait en agitant vivement ; l'agitation est indispensable pour avoir un mélange homogène : on filtre ensuite en repassant, si c'est nécessaire, le liquide filtré sur le filtre et recouvrant l'entonnoir pour éviter toute évaporation. Nous nous sommes assuré que les 10 cc. de réactif sont généralement suffisants pour précipiter toute la matière albumineuse de 100 cc. de lait.

3° *Examen polarimétrique*. Le liquide obtenu est absolument

limpide, on n'a qu'à en emplir un tube de 20 c. de longueur *double de verre* et le passer au saccharimètre; le résultat obtenu augmenté de 1/10 cc. donne la teneur *d'un litre de sérum* en lactose *anhydre*, si on prend 1.96 comme coefficient du degré saccharimétrique et *hydraté* si on prend 2.07. Esbach et Dénigés ayant démontré que, dans l'extrait sec, le lactose se trouve à l'état *anhydre*, nous pensons que les chimistes devraient s'entendre pour exprimer également le résultat de leur dosage en *lactose anhydre*.

Si on n'avait pas de tube doublé de verre, il suffirait d'agiter pendant quelques minutes le liquide filtré avec 4 à 5 gr. de *poudre de zinc* et filtrer; le mercure est alors complètement éliminé sans changement appréciable de volume du liquide qui peut être examiné dans un tube de cuivre ordinaire.

4° *Calcul de la richesse du lait en lactose*. On connaît maintenant la teneur P du *sérum* en lactose; on a, d'autre part, déterminé la *densité* du lait D et l'*extrait sec* E d'un litre de ce lait; la teneur du lait X sera donnée par la formule.

$$\frac{X}{P} = \frac{D - E}{1000 - 0,605 \times P};$$

5° *Dosage par la liqueur de Fehling et le polarimètre sans correction*. A. Mesurer 10 cc. de lait dans l'appareil Adam et procéder au dosage du beurre, en recueillant la couche aqueuse qui constitue le petit-lait dans une éprouvette graduée de 50 cc³;

B. Ajouter 4 à 5 cc³ de réactif nitromercurique, agiter vivement à plusieurs reprises et compléter avec de l'eau le volume de 50 cc³;

C. Filtrer et examiner au polarimètre; le résultat sera multiplié par 5;

D. Éliminer le mercure en agitant le liquide avec 2 à 3 gr. de *poudre de zinc*; filtrer jusqu'à ce que le liquide soit parfaitement limpide, l'additionner de *lessive de soude* jusqu'à réaction alcaline et redissolution du précipité d'oxyde de zinc qui a pu se former d'abord; ajouter enfin de l'eau jusqu'à obtention du double du volume primitif du liquide, ce qui donnera un soluté correspondant exactement à *un dixième* de son volume de lait et dans lequel on dosera le lactose avec la liqueur de Fehling.

La liqueur de Fehling sera titrée en *lactose anhydre*, soit en prenant du *lactose cristallisé* et desséché à 100°: il faut alors multiplier par $\frac{342}{360}$ pour avoir le poids d'anhydre; soit en se servant de *lactose pur et anhydre* recristallisé dans l'alcool.

Il est bon de se rendre compte de la valeur de l'erreur commise dans le dosage sans correction. Soit X le poids du lactose contenu dans un litre de lait ; C le volume occupé par la partie coagulable (beurre et caséine) ; P le chiffre trouvé dans le dosage du lait *non étendu*, c'est-à-dire qui correspond au lactose contenu dans un litre de petit-lait, on a :

$$P = X \frac{1000}{1000 - C}. \quad (1)$$

Étendons le lait, en le coagulant, à un volume 10 fois plus fort ; dans un litre de lait ainsi étendu et coagulé on aura $X/10$ lactose, $C/10$ coagulum et $1000 - C/10$ petit-lait ; celui-ci contiendra donc :

$$p' = X/10 \times \frac{1000}{1000 - C/10},$$

et comme le lait a été dilué au $1/10^e$ on a :

$$P' = p' \times 10 = X \frac{1000}{1000 - C/10}. \quad (2)$$

C'est-à-dire que P' est presque égal à X et la correction inutile. En effet, supposons un lait contenant 50 gr. de lactose par litre et dans lequel le beurre et la caséine occupent 40 cc³, on aura d'après ce qui précède :

$$P = 50 \frac{1000}{960} = 52^{gr},08;$$

$$P' = 50 \frac{1000}{996} = 50^{gr},20.$$

En opérant sur le lait non dilué, on a un excès de 2^{gr},08 et la correction s'impose ; en opérant sur le lait dilué à 10 fois son volume, l'excès n'est plus que de 0^{gr},20 et il n'y a plus lieu à correction.

D'ailleurs la méthode polarimétrique ne peut guère être appliquée qu'au *lait de vache* ; dans certains autres laits, et en particulier dans le *lait de femme*, il existe des substances possédant un pouvoir rotatoire différent de celui du lactose et qui rendent illusoire tout résultat donné par le saccharimètre.

CONCLUSION. — 1. Il n'existe qu'une méthode de dosage du lactose pouvant s'appliquer à tous les laits, c'est le *dosage par la liqueur de Fehling*. La solution de lactose à doser devra être préparée de façon telle qu'elle représente exactement le lait porté à dix fois son volume ; l'erreur due au volume occupé par le beurre et la caséine est alors négligeable.

2° Le résultat sera exprimé en *lactose anhydre*.

3° Si on veut appliquer la méthode polarimétrique à l'analyse du lait de vache, il faut déféquer le liquide avec le *réactif nitro-mercure*. Si on opère sur le petit-lait obtenu parla méthode d'Adam suivant le procédé que nous avons indiqué, il n'y a pas de correction à faire. Si on opère sur le lait lui-même, on l'additionnera de 1/10^e de son volume de réactif nitromercurique et on fera la correction nécessaire à l'aide de la formule que nous avons donnée.

On prendra comme valeur du degré saccharimétrique 1^{er},96, pour que le résultat soit exprimé en *lactose anhydre*.

N° 155. Caractères chimiques distinctifs entre la sérum-albumine et la myo-albumine par l'hydrogène philothionique, par M. J. de REY-PAILHADE.

J'ai indiqué à la Société Chimique de Paris (*travaux français*, 1904, p. 987 et 1905, p. 850) un caractère chimique permettant de distinguer l'ovalbumine de la sérum-albumine. L'ovalbumine ou philothion fournit H²S avec le soufre à 40-45° ; le sérum albumine n'en donne pas. Les dérivés obtenus par coagulation par la chaleur en liqueur très peu acide jouissent des mêmes propriétés : la sérum-albumine coagulée n'agit pas sur le soufre à 40-45°, tandis que l'ovalbumine coagulée, que j'appelle pseudophilothion donne H²S.

On peut transformer l'ovalbumine en matière albuminoïde soluble analogue, sinon identique à la sérum-albumine en la traitant par le soufre à froid, pendant plusieurs jours.

Il faut donc distinguer 1° une albumine à hydrogène philothionique ; 2° une albumine sans hydrogène philothionique.

L'importance du tissu musculaire de l'animal m'a décidé à faire l'étude des diverses matières albuminoïdes, dont il est composé. Le muscle finement haché cède à l'eau froide, environ 3,5 0/0 d'albuminoïdes solubles et congulables, d'après MM. A. Gautier, et Laudi (*C. R.*, 9 mai 1892, p. 1052).

Cette albumine coagulée et soumise à l'action du soufre à fourni H²S ; la myo-albumine est donc une albumine à hydrogène philothionique ; l'expérience se fait de la manière suivante : on coagule par la chaleur la macération filtrée ; les flocons pressés sur du papier buvard sont essayés au soufre ; l'hydrog, sulfuré formé prouve la présence du pseudophilottion, c'est-à-dire du dérivé par coagulation du philothion contenu dans la liqueur

primitive. Mes essais ont portés sur les muscles de bœuf, de veau, de cheval, de dindon et de poisson (gros merlan).

Il suffit d'une macération de quelques minutes pour dissoudre assez d'albumine pour réussir l'expérience.

On peut parvenir à dénoter directement l'existence du philothion sans passer par la coagulation, en traitant le muscle pendant 5 à 6 heures par son poids d'eau froide. On obtient après filtration, un liquide visqueux, fournissant un peu de H^2S avec le soufre.

On arrive à enlever toute la matière soluble par plusieurs lavages prolongés; un muscle de cheval ainsi traité devient blanc et presque inactif sur le soufre; la myo-albumine seule est donc philothionique.

La partie insoluble paraît-être un substratum de réserve, tandis que la myo-albumine soluble et plus apte aux réactions, du moins vis-à-vis du soufre, semble destinée à subir immédiatement les combinaisons chimiques nécessaires au fonctionnement vital.

On peut répéter avec la myo-albumine les expériences déjà décrites avec l'ovalbumine; ainsi un traitement de plusieurs jours par le soufre la rend inactive; le dérivé coagulé ne produit plus H^2S avec le soufre.

On obtient directement cette myo-albumine non philothionique, en faisant une macération d'utérus de brebis dans 2 fois son poids d'alcool à 15 0/0. La liqueur filtrée donne par la chaleur un coagulum inactif sur le soufre. Un mélange de tissu frais et de soufre ne donne que des traces de H^2S . Les deux expériences se contrôlent bien naturellement.

On ne connaissait pas, jusqu'à présent, de caractère chimique pour distinguer la sérum-albumine, de la myo-albumine. M. A. Gautier dit dans la 2^e édition de son traité de chimie biologique, que la myo-albumine se coagule à 73° et l'ovalbumine à 75°. La nouvelle réaction au soufre facilitera les recherches.

N° 156. Sur l'hydrogène philothionique par M. J. de REY-PAILHADE

Les travaux de M. A. Gautier ont démontré un dégagement de 0,1 p. 100 d'hydrogène libre, quand on traite l'albumine d'œuf par l'eau seule à 170°, dans un autoclave en bronze doré. Une comparaison des résultats de M. Gautier, d'une part, et de M. Keffler, d'autre part, montre la différence de nature de l'hy-

drogène constaté dans ces expériences. En effet, les dosages soignés de H_2S effectués par M. Heffter indiquent un maximum de 2,35 milligr. de H_2S par 100 Cm^3 de blanc d'œuf, c'est-à-dire de 12 gr. d'albumine. Cela correspond à 0,00115 d'hydrogène combiné par 100 gr. d'albumine.

Le rapport $\frac{0,1}{0,00115}$ étant de 87 environ, cela prouve que l'hydrogène philothionique, n'a aucun rapport avec celui de M. Gautier. L'hydrogène philothionique paraît être de nature aldéhydique, comme le pense aussi Oscar Loëw.

J'ai examiné l'action de l'oxygène de l'air à la température ordinaire sur une solution active de myo-albumine dans de l'alcool faible.

L'hydrogène philothionique n'est pas détruit au bout de 15 jours. Cette différence d'action si tranchée entre le soufre et l'oxygène paraît paradoxale au premier abord. Une critique sévère et une application raisonnée des données de la chimie physique permettent de le comprendre très bien. — L'hydrogène et le soufre libres se combinent en produisant H_2S à partir de 250° environ; l'effet de l'état particulier de l'hydrogène philothionique est donc analogue à une augmentation de température de 250° environ, puisque j'ai montré l'attaque du soufre par le blanc d'œuf à 10°. (*Bull. Soc. chim., loc., cit.*). La combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène libre avec formation de H_2O , commence d'une manière sensible vers 350°. Cette différence de 100° permet de comprendre la non-action de l'oxygène sur l'hydrogène philothionique à la température ordinaire, pour produire une réaction identique à celle du soufre. Mais en chauffant du pseudophilothion à 120° environ, la réaction doit se produire. C'est ce que démontre une de nos anciennes expériences déjà publiées (*Bull. Soc. chim., 1905, p. 850*). J'ai détruit l'hydrogène philothionique du pseudophilothion d'ovalbumine en le chauffant pendant 15 heures à 120°-130°. Au contraire, le même pseudophilothion conservé à l'air, la température ordinaire, dans des flocons ouverts, s'est conservée pendant six mois environ.

Un fait bien prouvé par M. Lobry de Bruyn plaide en faveur de cette manière de voir; l'hydrate d'hydrazine doué de plus puissantes propriétés réductrices que le philothion attaque, à froid, l'oxygène et le soufre avec production d'eau et d'hydrogène sulfuré. Le phosphore donne aussi un hydrure de phosphore, comme le philothion.

L'hydrogène et le fluor se combinent violemment à des tempéra-

tures inférieures à -210° ; mais l'hydrogène et le chlore refroidis à -120° , peuvent être exposés impunément à la lumière solaire ; il n'y a pas, dans ces conditions, trace de combinaison. L'ammoniaque caustique est attaquée par le soufre à la température ordinaire, mais ne l'est pas par l'oxygène. Il est inutile d'allonger cette liste.

On peut donc conclure que l'hydrogène philothionique, par le fait de son attache particulière à la molécule albuminoïde, se trouve comme surchauffé de 250° . Cette sorte d'augmentation de température étant suffisante pour permettre la combinaison avec le soufre, mais insuffisante pour la combinaison avec l'oxygène.

Les dernières découvertes de la chimie biologique éclairent d'une vive lumière les mécanismes de la vie. Toutes les réactions chimiques *in vivo* sont soumises à des systèmes compliqués de régulation. Les propriétés des principes immédiats sont immuables, l'être vivant les emploie à son profit, en opérant comme un chimiste éclairé, qui les combine suivant des proportions convenables.

La caractéristique de la vie est d'opérer, à basse température, de puissantes réactions de réduction et d'oxydation. L'existence simultanée de l'oxydase et du philothion dans le muscle donne à penser à une action réciproque, non pas comme dans un mélange homogène, mais par fraction successives et au moment voulu pour produire de l'énergie. Un homme adulte du poids moyen de 65 kilos, produit environ par jour 300 gr. d'eau de synthèse ; l'oxygène ozonisé de l'oxydase d'une part et l'hydrogène philothionique, comme surchauffé à 250° d'autre part, semblent indiqués comme devant participer à cette synthèse. C'est ce que j'étudie.

Je communiquerai bientôt les résultats de mes expériences en cours d'exécution.

N° 157. — Sur la composition des terres de la Guinée française par M. Alexandre HÉBERT

Dans une mission qu'il a remplie l'année dernière dans la Guinée française, en vue d'étudier les sols de cette région et les endroits susceptibles de convenir à la culture et à l'établissement de jardins d'essais, M. Auguste Chevalier a recueilli un grand nombre d'échantillons de terres qu'il m'a transmises pour établir leur valeur culturale au point de vue physique et chimique.

C'est l'exposé sommaire de ces 63 analyses physiques et chi-

miques des sols que nous donnons ici. Les échantillons ont été recueillis suivant le mode opératoire normal habituel; les analyses ont été effectuées d'après les méthodes recommandées par la commission des stations agronomiques et les résultats en ont été indiqués en les rapportant, d'une part à la terre fine, d'autre part à la terre brute, c'est-à-dire mélangée de cailloux et telle qu'elle existe en place. Le tableau ci-joint a été dressé à peu près en suivant l'itinéraire de M. Chevalier, c'est-à-dire en partant de Konakry, sur la côte de la Guinée française et en remontant vers le nord-est sur le Fouta Djalon, jusqu'aux sources du fleuve Gambie avec déviation du côté du Niger. Les échantillons analysés proviennent des régions les plus élevées de l'Afrique occidentale française et comprises entre 500 et 1300 mètres d'altitude, régions où il a été projeté d'établir des stations forestières expérimentales. On remarquera qu'en divers endroits, M. Chevalier a pensé utile de faire des prélèvements du sous-sol de façon à se rendre compte de la valeur qu'il pouvait présenter.

Ces résultats et les conclusions qu'on en peut tirer constitueront ainsi un utile appoint aux connaissances que nous possédons sur la valeur agricole des terres de nos colonies africaines, dont la plus grande part revient à MM. Müntz et Rousseaux qui ont fait l'étude des sols de Madagascar (1) et dont une autre partie a été exposée par nous au sujet des terrains de la région du Chari et du lac Tchad (2).

Nous donnerons d'abord les remarques applicables en particulier à chaque région examinée, et nous terminerons en émettant les conclusions générales que l'on peut tirer de notre nouvelle série d'analyses.

Dans la *région de Kouria*, un certain nombre d'échantillons ne renferment que peu de cailloux, quelques autres étant au contraire fort caillouteux. Les sous-sols de Kouria sont particulièrement argileux. Presque toutes les terres de cette région sont très azotées, mais pauvres en acide phosphorique, potasse et chaux.

Dans la *région de Kindia*, les terres sont peu caillouteuses et assez sableuses. Ces échantillons, quoique provenant de sols cultivés : potagers, jardins d'essais sont peu riches en azote et très pauvres en phosphates, potasse et chaux.

Les *régions de Koniakori, de Konkouré, de Téliko*, ne présentent pas d'autres particularités spéciales, à part l'irrégularité très

(1) C. R. 1901 t. 132, p. 451 ;

(2) C. R. 1905 ; t. 140, p. 163 ; Bul. Soc. Chim. (3) t. 33 p. 310.

grande que l'on constate dans le rapport des cailloux à la terre fine. Les terres à caféiers des *monts Bilima* sont remarquables par leur grande richesse en azote (4,34 pour 1000).

La *région de Timbo*, dont les terres sont très diverses au point de vue des cailloux et du rapport de l'argile au sable, est assez riche en azote dont la teneur dépasse presque partout 1, 4 pour 1000, notamment dans le potager.

Dans la *région de Diting*, les sols, irréguliers au point de vue physique, se font remarquer par une richesse en azote se rapprochant parfois de 3 pour 1000. Par contre, à part quelques rares échantillons, les teneurs en acide phosphorique, en potasse et en chaux sont, comme partout ailleurs, excessivement faibles. Les sous-sols prélevés à Lefita et à Diting ne présentent rien de particulier. Les endroits améliorés par la culture dans cette région se font tous remarquer par leur plus grande proportion d'azote.

Les *régions de Bomboli, de Labé, de la source Gambie* n'offrent aucun point remarquable; par contre, la *région de Diaguissa*, à 1300 mètr. d'altitude, possède une teneur en azote tout à fait notable, dépassant partout 2 pour 1000; mais les phosphates, la potasse et la chaux font défaut, sauf pour l'échantillon pris à la bananeraie qui contient plus de 2 pour 1000 d'acide phosphorique.

Enfin avec les terres des *régions de Banco et de Farana*, entre Timbo et Kouroussa (Niger), nous retombons dans les remarques habituelles: irrégularité de composition physique, bonne teneur en azote, pauvreté en acide phosphorique, en potasse et en chaux.

Conclusions générales.

Au point de vue physique, on constate tout d'abord une très grande irrégularité de composition dans des échantillons provenant d'un même endroit ou d'une même région. Bien que quelques-uns soient fortement sableux, la généralité possède une teneur assez normale en sable et en argile, mais le calcaire y fait complètement défaut et l'humus est peu abondant.

Au point de vue chimique, l'azote total est généralement en assez grande quantité et dépasse presque toujours la teneur de 1 pour 1000, au moins pour la terre fine, dont certains échantillons sont même beaucoup plus riches allant jusqu'à 4 pour 1000; mais, à côté de cet avantage, on note une pauvreté toujours très grande en acide phosphorique et en potasse. La chaux totale, et à un état autre que celui de carbonate, est d'ailleurs dans les mêmes

ÉCHANTILLONS.			ANALYSE DE LA TERRE FINE ET SÈCHE (par kilo).		ANALYSE CHIMIQUE de la terre brute (par kilo).				OBSERVATIONS.						
Cailloux pour 1000.	Terre fine et sèche pour 1000.		Physique.			Chimique.									
			Sable.	Argile.	Calcaire.	Humus.	Azote.	Acide phosphorique.		Potasse.					
Région Kouria :															
Echant. prélevé près route Ymbo-Kouria	1a	590	410	870	425	traces	un peu	4,51	0,18	0,17	0,61	0,08	0,07	Débris végétaux. Très légère.	
<i>Ibid.</i>	2a	75	925	862	72	»	beaucoup	2,40	0,31	0,23	1,94	0,28	0,21		
<i>Ibid.</i>	4a	20	980	925	75	»	»	3,66	0,87	0,19	3,58	0,85	0,17		
<i>Ibid.</i>	5a	345	655	792	416	»	un peu	4,31	0,37	0,33	0,83	0,24	0,23		
<i>Ibid.</i>	9a	0	4000	802	436	»	»	4,74	0,37	0,28	1,74	0,37	0,28		
Echantillon prélevé près route Kouria-Bouloukontou.															
<i>Ibid.</i>	10a	2	998	870	70	»	peu	3,43	0,92	0,23	3,40	0,90	0,22	Très argileuse.	
<i>Ibid.</i>	11a	485	615	764	450	»	»	4,65	0,04	0,10	1,01	0,03	0,17		
Echantillon prélevé, village Nonneia.	12a	18	982	900	80	»	un peu	2,24	0,33	0,19	2,20	0,31	0,17		
Kouria, 1 ^m ,80 profondeur	13a	25	975	670	320	»	peu	0,64	0,08	0,14	0,62	0,08	0,43		
— Ancien village Konkour															
— (Kouria) 1 ^m ,10 profond.	14a	60	940	800	490	»	»	0,28	0,41	0,49	0,25	0,40	0,17		
— <i>Ibid.</i> , 1 ^m ,70 profondeur...	15a	2	998	756	226	»	»	0,56	0,43	0,19	0,56	0,43	0,19		
Région Kindia :															
Pres poste Kindia	1	5	995	940	50	»	»	0,70	0,42	0,09	0,69	0,44	0,09		
Potager actuel Kindia	2	45	955	934	60	»	un peu	0,42	0,10	0,44	0,40	0,10	0,13		
Jardin d'essai — (Ouest)	3	20	980	850	140	»	peu	0,89	0,06	0,09	0,87	0,06	0,09		
— (Sud)	4	20	980	880	90	»	»	0,84	0,13	0,10	0,82	0,12	0,10		
— (Est)	5	108	892	894	90	»	»	0,78	0,10	0,17	0,69	0,09	0,15		
— — (Nord)	6	40	960	846	150	»	»	0,70	0,10	0,08	0,67	0,10	0,08		
Région Koniakori :															
Loungan, entrée village Koniakori	19	24	976	866	130	»	»	4,26	0,48	0,09	1,23	0,46	0,09		
— — sortie —	20	200	800	870	430	»	»	0,98	0,43	0,14	0,78	0,10	0,10		
— — village Falia	18	8	992	892	420	»	»	0,50	0,08	0,11	0,50	0,08	0,11		
Région Mont-Bilima. Terre à caféiers.	38	455	845	890	104	»	un peu	4,34	0,70	0,23	3,66	0,59	0,18	Très ferrugineuse.	
Région Kouria :															
Echant. prél. route Kouria (Konkouré)	6a	660	340	940	60	»	peu	4,42	0,47	0,05	0,38	0,06	0,03		
<i>Ibid.</i>	7a	8	892	845	180	»	»	0,89	0,10	0,09	0,88	0,10	0,09		
<i>Ibid.</i>	8a	50	950	820	170	»	»	1,54	0,33	0,28	1,50	0,31	0,27		
Région Teliko :															
Ancien village avant Teliko	33	50	950	850	440	»	»	1,12	0,15	0,28	1,06	0,10	0,20	Débris végétaux.	
Région Timbo :															
Ferme Ballay, pied d'un oranger	7	270	730	848	135	»	»	1,40	0,68	0,61	1,02	0,44	0,40		

13	3	997	874	120	peu	0,67	0,07	0,11	0,64	0,45	0,18
14	10	990	826	118	»	0,95	0,16	0,19	0,94	0,45	0,18
15	10	990	880	118	»	0,36	0,07	0,10	0,55	0,07	0,10
16	5	995	920	70	»	2,80	0,72	0,09	2,80	0,72	0,09
17	520	480	750	156	»	0,98	0,45	0,76	0,47	0,07	0,38
25	490	510	890	400	»	1,68	0,19	0,10	0,85	0,09	0,05
26	200	800	815	175	»	1,96	0,31	0,27	1,56	0,25	0,20
27	900	100	750	194	beaucoup	2,63	0,41	0,33	0,26	0,04	0,03
28	14	986	960	10	un peu	1,84	0,26	0,34	1,80	0,24	0,30
29	35	965	690	280	peu	0,33	0,04	0,15	0,30	0,04	0,14
30	275	725	930	50	beaucoup	4,96	1,20	0,33	1,42	1,00	0,25
31	17	983	990	40	peu	0,56	0,10	0,33	0,50	0,09	0,30
32	23	967	780	210	»	0,47	0,11	0,19	0,40	0,09	0,45
33	14	986	990	5	»	0,36	0,43	0,19	0,33	0,11	0,17
34	7	994	800	200	»	0,36	0,06	0,19	0,35	0,06	0,19
35	60	940	925	70	»	1,17	0,26	0,28	1,10	0,23	0,25
36	8	992	900	90	»	0,61	0,06	0,19	0,61	0,06	0,19
37	22	978	8-2	170	»	1,12	0,11	0,14	1,09	0,10	0,12
38	12	988	714	275	»	1,40	0,31	0,26	1,35	0,30	0,25
39	35	965	762	452	un peu	2,29	0,59	0,47	2,21	0,35	0,45
40	12	988	940	50	peu	2,29	0,26	0,14	2,25	0,25	0,13
41	914	86	880	100	un peu	3,22	0,35	0,14	0,27	0,03	0,01
42	180	820	860	85	peu	2,94	2,75	0,28	2,41	2,30	0,24
43	15	985	774	188	un peu	1,82	0,05	0,47	1,75	0,45	0,45
44	163	832	910	90	très peu	0,75	0,41	0,21	0,62	0,08	0,15
45	275	725	354	400	»	0,56	0,20	0,38	0,40	0,45	0,25
46	140	860	980	112	peu	1,82	0,38	0,19	1,56	0,30	0,14
47	998	974	974	16	un peu	1,00	0,18	0,41	1,00	0,18	0,41
48	500	836	836	410	beaucoup	2,32	0,55	0,95	1,16	0,23	0,10
49	595	874	874	120	un peu	1,79	0,33	0,14	0,72	0,45	0,05
50	160	840	852	50	»	1,23	0,50	0,85	1,03	0,35	0,50

NORA. — Un loutan est un champ, une terre cultivée. Un marigot est un cours d'eau boisé sur les rives. — Ymbo est à 95 kilom. au sud de Timbo, Bouloukountou à 65 kilom. au sud de Timbo, Nonneia à 70 kilom. sud-ouest de Timbo, Diaguissa à 50 kilom. nord-ouest de Timbo. — Léfiia et Karankela sont respectivement à 7 et à 3 kilom. de Diling.

conditions, ainsi que nous l'ont appris un certain nombre de déterminations que nous avons faites à ce sujet.

Les sous-sols présentent les mêmes particularités : richesse relative en azote atteignant couramment 0,5 pour 1000, et pénurie de chaux, d'acide phosphorique et de potasse.

Ce manque d'acide phosphorique, de potasse et de chaux que nous avons constaté aussi dans les terres de l'Afrique centrale et que MM. Müntz et Rousseaux ont signalé également dans leur étude classique sur les terres de Madagascar, constitue un grave défaut de ces sols. Notamment le manque de bases salifiables : potasse et chaux, doit gêner plus ou moins la nitrification, qui sans cela pourrait être très abondante, des matières azotées contenues en assez grande quantité dans les terrains de la Guinée française. Nous devons dire d'ailleurs que les plantes de ces régions doivent cependant absorber une certaine proportion des éléments phosphatés, potassiques et calcaires qui leur sont nécessaires car la végétation y est d'une intensité assez considérable et les animaux y présentent un squelette parfaitement normal. Il y a peut être là un phénomène d'assimilation minérale particulier aux végétaux des contrées intertropicales et dont nous ignorons encore le mécanisme exact.

On trouve, dans notre tableau, à côté d'analyses d'échantillons de sols naturels ou sauvages, et non améliorés par la culture, l'exposé des résultats relatifs à des terres de cultures améliorées par l'apport d'engrais indigènes ou par les façons culturales du pays. Ces améliorations sont loin d'être négligeables et les endroits cultivés d'une manière suivie et entretenue dans ces régions : jardins d'essais, potagers, orangeries, terres à caféiers bananeraies, champs, etc. voient leur richesse en azote, et parfois en acide phosphorique et en potasse, élevée dans de grandes proportions.

La production agricole, dans la Guinée française, n'y pourra donc prendre toute l'ampleur dont elle est susceptible tant qu'on n'aura pu remédier, d'une façon naturelle ou artificielle, au manque de phosphates, de potasse et de chaux, par des amendements ou des apports d'engrais, impossibles à exécuter dans l'état actuel des choses. En revanche, les améliorations indigènes nous montrent qu'on peut faire réaliser à ces sols de sérieux progrès dans la teneur de leurs éléments fertilisants, progrès qui contribueront certainement, d'une façon efficace à élever le rapport déjà rémunérateur de notre colonie d'Afrique occidentale.

N° 158. — Sur la valeur agricole des terres à cacaoyers de San Thomé et de la Côte de l'Or, par M. Alexandre HÉBERT.

En dehors de son voyage dans la Guinée française en vue d'y étudier la fondation de stations culturelles, M. Auguste Chevalier a également fait une excursion à San Thomé, île portugaise située à 260 kilom. de la côte du Gabon, qui est, proportionnellement à son étendue, la plus riche colonie du monde et qui est la terre d'élection pour le cacao dont l'exportation en 35 ans est passée, pour cette île, de 50 tonnes à plus de 21.000 tonnes.

En vue de fixer les conditions de la culture du cacaoyer M. Chevalier a prélevé dans diverses plantations de San Thomé un certain nombre d'échantillons provenant de terrains naturels ou fumés dont il nous a confié l'analyse. Il est passé également dans les plantations de cacaoyers d'Aburi, sur la côte anglaise de l'Or et en a rapporté d'autres échantillons en vue de les comparer aux premiers. Ce sont ces analyses dont nous venons donner ici les résultats et les conclusions.

Toutes ces différentes terres de San Thomé et de la Côte de l'Or présentent d'une façon générale le grave défaut que nous avons signalé dans les terres africaines que nous avons examinées : manque de calcaire et de potasse rendant moins efficace la proportion parfois très grande d'azote total que l'on y trouve. Cependant ce manque de bases est moins marqué que dans les sols de la Guinée française et un certain nombre d'échantillons sont très légèrement calcaires et parfois même très potassiques surtout quand ils proviennent de terres fumées.

L'acide phosphorique, dans presque tous ces sols, se trouve en quantité quelquefois considérable.

Tous ces faits montrent que, bien que ces sols soient dans de meilleures conditions naturelles que ceux de l'Afrique occidentale française, ils ont été certainement très améliorés par la fumure, certainement intense, qui leur a été appliquée.

On remarquera d'ailleurs que la pauvreté du terrain en chaux et en potasse n'implique pas celle des plantes qui y croissent. En effet, l'analyse que nous donnons de débris végétaux couvrant le sol dans une plantation de cacaoyers d'Aburi dont le sol ne contient que pas ou peu de bases salifiables, montre que néanmoins ces plantes ont trouvé moyen d'assimiler des proportions importantes de chaux et de potassé.

ÉCHANTILLONS.	Cailloux pour 1000.	Terre fine et sèche pour 1000.	ANALYSE DE LA TERRE FINE ET SÈCHE (par kilo).						ANALYSE CHIMIQUE de la terre brute (par kilo).	OBSERVATIONS.			
			Physique.			Chimique.							
			Sable.	Argile.	Calcaire.	Humus.	Azote.	Acide phosphorique.			Potasse.		
Terre de San-Miguel (San-Thomé), fumée..	360	646	810	30	7,80	beaucoup	4,34	9,19	1,04	2,77	5,88	0,66	Cailloux siliceux.
<i>Ibid.</i> (Autre échantillon), non fumée.....	7	993	738	260	traces	peu	0,84	1,02	0,47	0,80	1,00	0,45	Pas de cailloux.
Terre de Boa-Entrada (San-Thomé). fumée.	30	970	774	210	traces	peu	1,34	1,63	4,34	1,28	1,58	4,21	Cailloux siliceux, un peu calcaires.
<i>Ibid.</i> (Autre échantillon), non fumée.....	0	1000	954	18	traces	peu	0,56	6,30	0,11	0,56	6,30	0,11	Pas de cailloux.
Autre terre de San-Thomé non fumée....	310	690	880	46	traces	peu	0,47	1,33	2,88	0,32	1,00	1,98	Cailloux siliceux.
Plantations de Cacaoyers d'Aburi (Côte de l'Or)..... N° 1	400	900	850	130	traces	beaucoup	2,15	0,44	0,24	1,93	0,39	0,21	Cailloux siliceux, un peu calcaires.
<i>Ibid.</i> N° 2	300	700	920	50	»	»	4,48	2,96	0,33	3,13	2,07	0,23	<i>Ibid.</i>
<i>Ibid.</i> N° 3	700	300	890	100	»	peu	2,10	1,29	0,68	0,63	0,38	0,20	<i>Ibid.</i>
Débris végétaux couvrant le sol dans une plantation de Cacaoyers, à Aburi...	»	»	»	»	chaux totale 39,20	consi-derable	24,08	2,40	8,55	»	»	»	»

Par les résultats obtenus à San Thomé, tant au point de vue de l'enrichissement des sols qu'à celui des récoltes qui s'y développent, on peut juger de ce qu'il adviendra, dans nos colonies de l'Afrique occidentale quand, à la routine des méthodes, on substituera peu à peu les procédés d'une exploitation rationnelle.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur l'existence des sulfures de phosphore : mixtes de phosphore et de sesquisulfure de phosphore ; R. BOULOUCH (*C. R.*, t. 142, p. 1045 ; 7.5.1906).

Sur les composés pyrophosphoriques ; J. CAVALIER (*C. R.*, t. 142, p. 885 ; 9.4.1906). — L'auteur a préparé les pyrophosphates neutres d'éthyle, propyle, isopropyle, butyle, amyle et allyle, en faisant réagir les iodures correspondants sur le pyrophosphate tétrargentique.

Ces éthers sont liquides. Ils sont décomposés par la chaleur et ne peuvent être distillés. Ils sont solubles dans le benzène, l'éther, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Leur poids moléculaire, déterminé par cryoscopie dans le benzène, correspond bien à la formule $P^2O^7R^4$.

R. MARQUIS.

Sur l'oxydation directe du caesium et sur quelques propriétés du peroxyde de caesium ; E. RENGADE (*C. R.*, t. 142, p. 1149 ; 21.5.1906). — L'auteur a vérifié que le césium s'enflamme immédiatement au contact de l'oxygène parfaitement sec. L'oxydation a lieu beaucoup moins énergiquement aux basses températures.

Le produit ultime de l'action de l'oxygène sur le césium, obtenu en chauffant dans un courant de ce gaz, est le peroxyde Cs^2O^4 , masse cristalline, jaune, facilement dissociable, fusible à 515° dans une atmosphère d'oxygène, de densité 3.77 à 19° .

Ce peroxyde est décomposé par l'eau avec formation d'O et H^2O^2 : $Cs^2O^4 + 2H^2O = 2CsOH + O^2 + H^2O^2$. L'acide carbonique sec réagit en chauffant légèrement : $Cs^2O^4 + CO^2 = CO^3Cs^2 + O^3$.

L'hydrogène sec réduit le peroxyde de césium vers 300° ; il se

dégage de l'oxygène et de la vapeur d'eau. La réaction est d'ailleurs complexe, car la vapeur d'eau formée réagit sur le peroxyde restant et le décompose.

R. MARQUIS.

Sur la préparation industrielle de l'hydrure de calcium ; Georges-F. JAUBERT (*C. R.*, t. 142, p. 788 ; 26.3.1906). — La préparation du calcium métallique a lieu par électrolyse du chlorure fondu. Il faut 20 volts et 7.500 ampères, soit 150 kilowatts, pour obtenir 100 kilog. de métal en 24 heures.

L'hydrure s'obtient en chauffant le métal dans des cornues horizontales où circule de l'hydrogène.

L'hydrure de calcium industriel se présente sous forme de morceaux irréguliers poreux, blancs ou gris. Sa dureté est considérable. Il est insoluble dans les dissolvants usuels, instantanément décomposable par l'eau froide.

Il titre environ 90 0/0 de produit pur, le reste étant formé en majeure partie d'azoture et d'oxyde. Dans ces conditions, 1^{kg},5 d'hydrure dégage environ 1 mètre cube d'hydrogène.

R. MARQUIS.

Sur les iodomercurates de baryum ; A. DUBOIN (*C. R.*, t. 142, p. 887 ; 9.4.1906). — La solution saturée d'iodomercurate de baryum a une composition qui peut se traduire par la formule



Saturée de bioxyde de mercure vers 70°, elle laisse déposer par refroidissement des cristaux ayant pour formule $\text{BaI}^2, 5\text{HgI}^2, 8\text{H}^2\text{O}$; leur densité à 0° est de 4,63. Ils sont facilement altérables.

L'auteur décrit deux autres iodomercurates ayant les formules $2\text{BaI}^2, 3\text{HgI}^2, 16\text{H}^2\text{O}$ et $3\text{BaI}^2, 5\text{HgI}^2, 24\text{H}^2\text{O}$.

R. MARQUIS.

Combinaisons de l'iodure mercurique et de la méthylamine libre ; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. 142, p. 1199 ; 28.5.1906). — L'iodure mercurique se liquéfie au contact de la méthylamine gazeuse en formant un liquide trouble, tenant en suspension en précipité blanc non étudié. Le liquide, qui peut s'obtenir pur par l'action de la méthylamine sur le composé $\text{HgI}^2(\text{CH}^3\text{NH}^2)^2$, décrit plus bas, est constitué par le corps $\text{HgI}^2(\text{CH}^3.\text{NH}^2)^3$. Il se solidifie à — 46° en cristaux. Il perd de la méthylamine à l'air en donnant le composé solide $\text{HgI}^2(\text{CH}^3.\text{NH}^2)^2$. Sa tension de dissociation est de 280 mm. de mercure à 0° et de 760 mm. vers 25°.

Le composé $\text{HgI}^2(\text{CH}^3.\text{NH}^2)^2$, produit par la décomposition lente

du précédent, forme des prismes incolores, perdant de la méthylamine à l'air, mais ayant une tension de dissociation assez faible.

Le composé $\text{HgI}^2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ résulte de la décomposition du précédent. Il est blanc jaunâtre et ne perd que difficilement sa méthylamine à l'air libre. On peut l'obtenir cristallisé en versant une solution de méthylamine dans un excès de solution d'iodure de potassium saturé d'iodure mercurique.

R. MARQUIS.

Action du chlorure de silicium sur le cobalt ; Em. VIGOUROUX (*C. R.*, t. 142, p. 635 ; 12.3.1906). — Par l'action répétée du chlorure de silicium en vapeur sur le cobalt chauffé à 1200-1300°, l'auteur a pu préparer un siliciure de cobalt de formule Co^2Si qui représente la limite de siliciuration dans les conditions de l'expérience.

Ce siliciure a une densité de 7,28 à 0°. Il n'est pas magnétique. L'acide fluorhydrique et l'eau régale l'attaquent seuls.

R. MARQUIS.

Sur les ferromolybdènes purs ; Em. VIGOUROUX (*C. R.*, t. 142, p. 389 ; 9.4.1906). — L'auteur a préparé, soit par aluminothermie, en partant d'oxydes de fer et de molybdène très purs et d'aluminium pur employé non en excès, soit par union directe du fer et du molybdène purs, une série de ferromolybdènes purs, fondus, atteignant des teneurs voisines de 80 0/0. De ces ferromolybdènes, il a pu isoler quatre composés définis : Fe^2Mo , Fe^3Mo^2 , FeMo et FeMo^2 . Le composé Fe^2Mo paraît être le composé défini inférieur susceptible de prendre naissance dans les ferromolybdènes de synthèse. Ces ferromolybdènes sont gris, insolubles dans l'acide chlorhydrique, solubles dans l'acide azotique. Ils ne sont pas magnétiques.

R. MARQUIS.

Sur les ferromolybdènes purs : contribution à la recherche de leurs constituants ; Em. VIGOUROUX (*C. R.*, t. 142, p. 928 ; 17.4.1906). — *Fe²Mo*. — Il se retire des ferromolybdènes titrant moins de 46,16 0/0 de Mo, dans lesquels il est accompagné de fer libre qu'on enlève par HCl . Il est gris, non magnétique ; $D_0 = 8,90$. Le chlore l'attaque dès la temp. ordinaire. L'oxygène et le soufre agissent dès le rouge, la vapeur d'eau au rouge sombre. Les acides HF et HCl sont sans action, de même que SO^4H^2 étendu. L'acide SO^4H^2 conc., l'acide NO^3H , l'eau régale le dissolvent com

plètement : de même l'iode en suspension dans l'eau et à chaud. La potasse dissoute est sans action; fondue, elle agit vivement.

Fe^3Mo^2 . — On l'a obtenu à partir de deux alliages contenant 53 0/0 de Mo. Sa densité à 0° est 9,16. Ses propriétés sont semblables à celles de Fe^2Mo .

$FeMo$. — Il a été retiré d'alliages titrant de 54 à 63 0/0 de Mo, attaqués par HCl ou par $CuCl^2$ en sol. chlorhydrique : $D_0 = 9,01$.

Le chlore l'attaque à 285°. L'azotate et le chlorate de potassium fondus l'attaquent facilement.

$FeMo^2$. — Il est fourni par des ferromolybdènes de teneurs comprises entre 64 et 77 0/0; $D_0 = 9,41$. Le chlore l'attaque à 305°, l'oxygène à 350°. Le soufre agit peu. L'eau iodée l'attaque lentement. Le bisulfate, l'azotate et le chlorate de potassium fondus l'attaquent vivement.

R. MARQUIS.

Contribution à l'étude des ferrotungstènes purs; Em. VIGOUROUX (*C. R.*, t. 142, p. 1197; 28.5.1906). — L'auteur a préparé des ferrotungstènes par voie aluminothermique en partant de matériaux très purs. Il a obtenu des culots contenant respectivement 2.3, 6.21 et 46.25 0/0 de Tu. Des deux derniers, il a pu retirer, par traitement à l'acide HCl, un ferrotungstène défini de formule Fe^3Tu^2 . Ce corps se présente en lamelles brillantes, d'aspect métallique, dont la densité = 13.89 à 0°. Il n'est pas magnétique.

Le chlore l'attaque vivement à 350° sans laisser de résidu. L'oxygène sec l'attaque au rouge très vif. HCl gazeux n'agit que faiblement. Les acides HCl et NO^3H dissous sont sans action. L'acide sulfurique et l'eau régale l'attaquent faiblement. Le bisulfate de potasse l'attaque rapidement au rouge sombre. Le chlorate l'attaque peu; l'azotate n'agit qu'au rouge. Les carbonates alcalins le désagrègent au rouge vif.

R. MARQUIS.

Sur les laitons spéciaux; Léon GUILLET (*C. R.*, t. 142, p. 1047; 7.5.1906).

Sur les combinaisons halogénées du thallium; V. THOMAS (*C. R.*, t. 142, p. 838; 2.4.1906). — I. THERMOCHIMIE DES COMPOSÉS HALOGÉNÉS DU THALLIUM.

Chlorure thallique. — L'expérience a donné :

$TlCl^3$ sol. + $nH^2O = TlCl^3$ diss..... + 8Cal,4
et

$(TlCl^3.4H^2O)$ sol. = $TlCl^3$ diss..... — 2Cal,1

d'où l'on déduit :



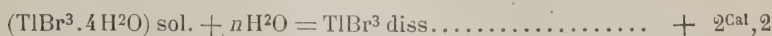
Connaissant la chaleur de formation du trichlorure hydraté $+89^{\text{cal}},2$ (Thomsen), on peut calculer la chaleur de formation du trichlorure anhydre :



On en déduit :



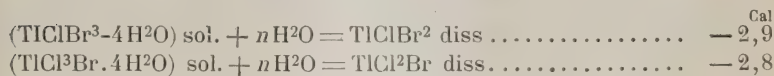
Bromure thallique. — On a trouvé :



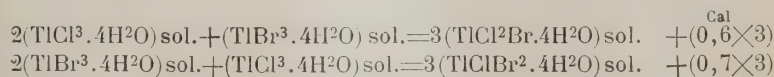
Comme on connaît la chaleur de formation de TlBr^3 en solution (Thomsen), on peut calculer la chaleur de formation du tétrahydrate :



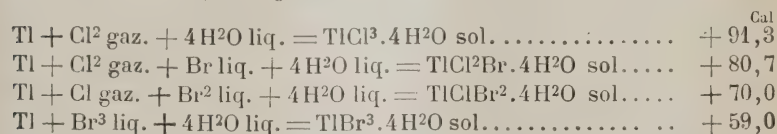
Chlorobromures thalliques. — On a trouvé :



On en déduit :



On a, en résumé, les égalités suivantes :



II. CHLORURATION DE TlCl PAR VOIE SÈCHE. — Par le chlore liquéfié, la chloruration s'arrête, quel que soit l'excès de Cl , au terme Tl^2Cl^3 . A la température ordinaire, l'action du chlore conduit au bichlorure Tl^2Cl^4 , très hygrométrique.

A chaud, enfin, la chloruration n'est jamais complète. En opérant en tube scellé, sous une pression de chlore de 6 à 7 atmosphères, on arrive à obtenir de petites quantités de chlorure anhydre sous forme de sublimé d'un blanc pur d'apparence cris-

talline. Ce chlorure ne fond pas à 25° comme celui préparé par voie humide; sous pression et dans une atmosphère de chlore, il ne paraît fondre que vers 60-70°.

R. MARQUIS.

Action du gaz ammoniac sur le chlorure de néodyme anhydre; C. MATIGNON et R. TRANNOY (*C. R.*, t. 142, p. 1042; 7.5.1906). — Le chlorure de néodyme anhydre absorbe le gaz ammoniac sec à basse température en donnant une combinaison de la forme $\text{NdCl}_3 \cdot 12\text{NH}_3$. Cette combinaison étant chauffée progressivement se décompose peu à peu en donnant naissance aux composés dont voici les formules avec les températures de dissociation :

$\text{NdCl}_3 \cdot \text{NH}_3$	360°
$\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$	255
$\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	157
$\text{NdCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	117
$\text{NdCl}_3 \cdot 8\text{NH}_3$	79
$\text{NdCl}_3 \cdot 11\text{NH}_3$	26
$\text{NdCl}_3 \cdot 12\text{NH}_3$	—10

L'application à ces combinaisons de la loi de constance de la variation d'entropie permet de calculer les chaleurs de formation à partir de 1 molécule d'ammoniaque. On en déduit les relations suivantes :

$\text{NdCl}_3 \text{ sol.} + \text{NH}_3 \text{ gaz.} = \text{NdCl}_3 \cdot \text{NH}_3 \text{ sol.}$	+ 20,2 ^{Cal}
$\text{NdCl}_3 \cdot \text{NH}_3 \text{ sol.} + \text{NH}_3 \text{ gaz.} = \text{NdCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \text{ sol.}$	+ 16,9
$\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \text{ sol.} + 2\text{NH}_3 \text{ gaz.} = \text{NdCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \text{ sol.}$	+ 27,5
$\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \text{ sol.} + \text{NH}_3 \text{ gaz.} = \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \text{ sol.}$	+ 12,5
$\text{NdCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \text{ sol.} + 3\text{NH}_3 \text{ gaz.} = \text{NdCl}_3 \cdot 8\text{NH}_3 \text{ sol.}$	+ 33,6
$\text{NdCl}_3 \cdot 8\text{NH}_3 \text{ sol.} + 3\text{NH}_3 \text{ gaz.} = \text{NdCl}_3 \cdot 11\text{NH}_3 \text{ sol.}$	+ 28,5
$\text{NdCl}_3 \cdot 11\text{NH}_3 \text{ sol.} + \text{NH}_3 \text{ gaz.} = \text{NdCl}_3 \cdot 12\text{NH}_3 \text{ sol.}$	+ 8,4

R. MARQUIS.

Sur le poids atomique absolu du terbium; G.-D. HINRICHS (*C. R.*, t. 142, p. 1196; 28.5.1906). — Des chiffres d'analyse publiés par Urbain, l'auteur déduit que le poids atomique du terbium est exactement 159.

R. MARQUIS.

Mode opératoire pour le dosage du cadmium; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 142, p. 792; 26.3.1906). [Voir *C. R.*, t. 142, p. 577.] — Ce mode opératoire, minutieusement décrit par l'auteur, ne peut être utilement résumé ici.

R. MARQUIS.

Dosage du cadmium dans un sel volatil ou organique :
H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 142, p. 959; 23.4.1906). — L'auteur propose, dans le cas d'un sel volatil, la méthode suivante. On précipite à l'état de sulfure; on filtre et on lave. Le sulfure est détaché du filtre à l'aide d'un filet d'eau, on le laisse déposer et on décante les eaux claires sur le filtre. On incinère alors celui-ci et, après avoir ajouté au résidu le sulfure, on transforme le tout en sulfate, qui est pesé.

Dans le cas d'un sel à acide organique, il suffit d'ajouter un excès d'acide sulfurique, de précipiter à l'état de sulfure et d'incinérer comme l'auteur l'a indiqué précédemment (*C. R.*, t. 142, p. 792).

R. MARQUIS.

Thermochimie des hydrazones et des osazones des dicétones α et des sucres réducteurs ; **Ph. LANDRIEU** (*C. R.*, t. 142, p. 580; 5.3.1906). — Nous résumons les mesures faites par l'auteur dans le tableau suivant :

	HYDRAZONES.			OSAZONES.		
	Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.	Quantité de chaleur dégagée de la réaction: Subst. + phényl- hydrazine = hydra- zone + H ² O.	Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.	Chaleur dégagée de la réaction: Subst. + 2 phé- nylhydraz. = osazone + H ² O.
	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.
Biacétyle.....	1336,9	+ 0,1	+19,6	2219,0	— 90,1	+28,4
Benzile.....	2491,6	—33,6	+ 13,6	3356,0	—146,0	+21,2
Benzoïne.....	2530,1	—23,1	+15,2	»	»	»
Glyoxal.....	»	»	»	189,3	— 90,0	+25,0
Arabinose.....	1421,0	168,0	+ 8,6	2220,0	73,4	+43,7
Xylose.....	»	»	»	2228,0	63,1	+93,0
Glucose.....	1540,0	212,6	+10,0	2353,0	103,4	+ 1,2
Galactose.....	1536,0	216,6	+ 6,7	2354,0	102,4	— 7,5
Lévulose.....	? 1544,0	208,6	+ 4,7	2353,0	103,4	+ 0,5
Mannose.....	1538,0	214,6	+12,0	do	do	+ 1,2
Maltose.....	2215,0	448,4	+10,3	3036,0	331,2	— 6,9
Lactose.....	2211,5	451,9	+14,5	3039,0	328,2	— 9,2

L'auteur donne en outre les chaleurs de combustion et de formation du biacétyle: + 503^{cal},7 et + 80^{cal},5, et du benzile: 1.632^{cal},1 et + 33^{cal},1. Les phénylhydrazones du maltose et du lévulose, non encore décrites, sont des poudres blanches; la première fond en se décomposant à 130°.

R. MARQUIS.

Synthèse du pentaméthyléthanol $(\text{CH}^1)^3 \equiv \text{C}-\text{C}(\text{OH})=(\text{CH}^3)^2$; **L. HENRY** (*C. R.*, t. 142, p. 1023; 7.5.1906). — Le pentaméthyléthanol s'obtient avantageusement en faisant agir le chlorisobutyrate d'éthyle sur le bromure de méthylmagnésium. Cet alcool s'émérilise facilement au contact de l'acide chlorhydrique fumant en donnant le chlorure $(\text{CH}^3)^3 \equiv \text{CCCl}=(\text{CH}^3)^2$, fusible un peu au delà de 130°.

R. MARQUIS.

Sur un nouvel octane, l'hexaméthyléthane $(\text{CH}^3)^3 \equiv \text{C}-\text{C} \equiv (\text{CH}^3)^3$; **L. HENRY** (*C. R.*, t. 142, p. 1075; 14.5.1906). — L'hexaméthyléthane est le produit secondaire de la préparation de l'alcool pinacolique par réaction de l'aldéhyde acétique sur le dérivé magnésien du bromure de butyle tertiaire. Il se forme évidemment par l'action du bromure sur sa combinaison magnésienne.

L'hexaméthyléthane cristallise dans l'éther en lamelles barbelées douées d'une odeur piquante, très pénétrante. Il est très volatil; à 14°, sa tension de vapeur est de 20 mm. de mercure. Il fond à 103°-104° en tube capillaire fermé et bout à 106°-107° sous 765 mm.

R. MARQUIS.

Préparation d'éthers glycidiques et d'aldéhydes dans la série hexahydroaromatique; Georges DARZENS et P. LEFÉBURE (*C. R.*, t. 142, p. 714; 19.3.1906). — En condensant à 0°, au moyen de l'éthylate de sodium sec, la cyclohexanone avec l'éther chloracétique, les auteurs ont préparé l'éther de l'oxyde cyclohexylacétique $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{CH}^2 \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2 \end{array} \text{C}-\text{CH}-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ avec un ren-



dement de 65 0/0.

Cet éther est un liquide incolore, légèrement visqueux, bouillant à 128°-129° sous 17 mm., et présentant une odeur faible mais extrêmement désagréable de fruits pourris et de scatol.

Il se saponifie facilement par l'action d'une lessive alcaline à 100°. En distillant l'acide libre dans un vide inférieur à 30 mm., on le décompose en CO^2 et aldéhyde cyclohexylcarbonique. Cette aldéhyde, déjà obtenue par M. Bouveault, bout à 155-157° et à 75-78° sous 20 mm. Sa *semicarbazone* fond à 173-174°. Sa *benzylphénylhydrazone* fond à 60-61°.

L'éther de l'oxyde *o*-méthylcyclohexylacétique, obtenu à partir de l'*o*-méthylcyclohexanone, bout à 129-131° sous 15 mm. L'aldéhyde *o*-méthylhexahydrobenzoïque bout à 61-62° sous 15 mm. Sa *semicarbazone* fond à 137-138°.

L'éther de l'oxyde m.-méthylecyclohexylacétique bout à 140-143° sous 20 mm.

L'aldéhyde m.-méthylhexahydrobenzoïque bout à 60-61° sous 15 mm.; sa semicarbazone f. à 163-164°.

L'éther de l'oxyde p.-méthylecyclohexylacétique bout à 133° sous 18 mm.

L'aldéhyde p.-méthylhexahydrobenzoïque bout à 64-65° sous 16 mm.; sa semicarbazone f. à 168-169°.

R. MARQUIS.

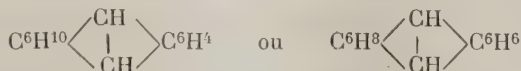
Sur les propriétés acides de l'amidon; E. DEMOUSSY (*C. R.*, t. 142, p. 933; 17.4.1906). — L'auteur montre que l'amidon peut se combiner aux bases en formant des combinaisons dissociables par l'eau. Il peut déplacer partiellement l'acide carbonique de ses sels. Il a donc les caractères d'un acide faible, se rapprochant en cela des autres hydrates de carbone. Il peut en outre absorber de petites quantités de sels neutres.

R. MARQUIS.

Sur quelques dérivés hydroanthracéniques; Marcel GODCHOT (*C. R.*, t. 142, p. 1202; 28.5.1906). — Octohydro-anthranol $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CH.OH} \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} > C^6H^4$ ou $C^6H^8 \begin{smallmatrix} \text{CH.OH} \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} > C^6H^6$. Il s'obtient par hydrogénation de l'hexahydroanthrone au moyen de l'alcool absolu et du sodium. Il est constitué par de petites aiguilles groupées en rosettes, légèrement jaunâtres, fusibles à 81°-82°. Son uréthane phénylique fond à 151°-152°.

Hexahydrure d'anthracène β , $C^{10}H^{16}$. Ce composé se forme par déshydratation de l'octohydro-anthranol, soit par distillation, soit par ébullition d'une solution alcoolique avec quelques gouttes de HCl, soit par l'action de l'anhydride acétique ou des chlorures d'acétyle ou de benzoyle. Il crist. en tables incol. f. à 66°,5, éb. à 303°-306. Ses solutions dans l'alcool, l'ac. acétique ou le benzène présentent une fluorescence bleue.

Cet hexahydrure possède l'une des constitutions



Il fixe deux atomes de Br ou de Cl. Par oxydation chromique, il fournit le dihydro-oxanthranol.

Tétrahydrure d'anthracène γ , $C^6H^6 \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} > C^6H^4$. Il s'obtient en hydrogénant le dihydro- β -oxanthranol $C^6H^6 \begin{smallmatrix} \text{C.OH} \\ | \\ \text{C.OH} \end{smallmatrix} > C^6H^4$ par HI.

Il fond à 101°. Ses solutions ne sont pas fluorescentes. L'oxydation chromique le transforme en dihydro- β -oxanthranol. Le brome agit en donnant un dérivé disubstitué.

Tétrahydrure d'anthracène γ dibromé $\text{C}^6\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{CHBr} \\ \text{CHBr} \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4$. Il fond vers 169°. Sa potasse aqueuse ou alcoolique à 250° ne lui enlève pas de brome.

R. MARQUIS.

Sur l'action des leucomaines xanthiques sur le cuivre; N. SLOMNESCO (*C. R.*, t. 142, p. 789; 26.3.1906).

Le haricot à acide cyanhydrique (*Phaseolus lunatus* L.); L. GUIGNARD (*C. R.*, t. 142, p. 545; 5.3.1906). — L'auteur, après avoir fait l'histoire de la question, décrit les caractères morphologiques des graines du *Ph. lunatus*. Puis il indique, dans un tableau, les quantités d'acide cyanhydrique que peuvent fournir par distillation en présence d'un peu d'acide sulfurique, après macération de 24 heures dans l'eau à 30°, les différentes variétés de la graine considérée. Ces quantités sont très variables, elles atteignent 0,102 0/0 pour un échantillon de haricots de Java.

L'auteur indique en outre un procédé facile et sûr pour déceler la présence de l'acide cyanhydrique. Ce procédé est basé sur la réaction de l'acide cyanhydrique sur l'acide picrique en présence des alcalis, avec formation d'isopurpurate rouge intense. On trempe du papier buvard dans une solution d'acide picrique à 1/100° et on laisse sécher. On imprègne ensuite le même papier d'une solution de CO_3Na^2 à 1/10° et on sèche de nouveau. Une bande de ce papier, suspendue dans un tube à essai contenant 1 à 2 c. c. de la solution à essayer, et bouché, prend peu à peu une coloration rouge sous l'influence de CNH. Avec 0,00005 de CNII, la coloration est rouge orangé après 12 heures. Avec 0,00002, elle est perceptible après 24 heures.

R. MARQUIS.

Sur les caractères chimiques des vins provenant de vignes atteintes par le mildew; E. MANCEAU (*C. R.*, t. 142, p. 589; 5.3.1906). — Les analyses publiées dans cette note et dans une note précédente (voir *C. R.*, 7 décembre 1903) montrent que les vins provenant de vignes attaquées par le mildew diffèrent des vins normaux par une plus grande acidité totale, une proportion très élevée de matières organiques azotées, une quantité plus forte de matières minérales, de potasse, d'acide phosphorique, et au contraire une quantité plus faible d'alcool et surtout d'acide tar-

trique libre. Ces vins ne présentent d'ailleurs pas d'altérations microbiennes spéciales, et leurs altérations microbiennes ne se confondent pas avec la maladie de la tourne comme on le croyait généralement.

R. MARQUIS.

Sur la recherche directe de traces de glucose dans l'urine par le réactif cupropotassique en tube cacheté; J. MOITES-SIER (*C. R. Soc. biol.*, 20 février 1906, p. 435). — La recherche directe du sucre de glucose dans l'urine par la liqueur de Fehling, devient, comme on sait, très difficile, quand sa quantité est inférieure à 1/1000, parce que l'urine normale contient des substances agissant sur le sel cuivrique à la température d'ébullition. Pour éliminer cette cause d'erreur, on a proposé de laisser la réaction se faire à la température ordinaire, le sucre de glucose seul agissant alors sur la liqueur de Fehling. Mais, dans ces conditions, on ne manifeste le sucre dans l'urine qu'en attendant longtemps et en opérant à l'abri de l'air.

M. J. Moitessier introduit 10 cc. d'urine avec 10 cc. de liqueur de Fehling dédoublée dans un tube à essai, et verse par dessus 15 à 20 mm. de hauteur de lanoline fondue. On peut ainsi déceler des quantités de glucose égales et même inférieures à 0,2/1000 ajoutées à des urines normales; mais la réduction demande pour se faire plusieurs jours, souvent une semaine. Avec des doses de glucose ajoutées de 0^{gr} 5 à 1 gr. par litre d'urine, la réduction est en général nette après 24 heures.

ARTHUS.

De l'action des métaux à faible dose sur la fermentation lactique; Charles RICHET (*C. R. Soc. biol.*, 3 mars 1906, p. 455). — A dose extraordinairement petite, les sels métalliques modifient la rapidité de la fermentation lactique du lait: le baryum à la dose de 0^{gr} 000001 par litre a un effet favorisant très net; le chlorure de platine agit dans le même sens à dose encore plus petite.

ARTHUS.

Méthode volumétrique de dosage de l'acide urique à l'aide d'une solution titrée d'iode (*C. R. Soc. biol.*, 10 mars 1906, p. 504). — **Dosage de l'acide urique dans l'urine** (*C. R. Soc. biol.*, 17 mars 1906); **A. RONCHÈSE**. — L'ac. urique est oxydé régulièrement par l'iode en milieu rendu alcalin par un corps sans action sur ce métalloïde (bicarbonate de potasse, borax, bicarbonate d'ammoniaque): dans ces conditions, une molécule d'ac. urique exige

deux atomes d'iode, et cela indépendamment de la dilution de la liqueur et du poids de la prise d'essai.

On peut procéder au dosage de l'ac. urique dissous dans l'eau de la façon suivante : la solution est additionnée d'un léger excès d'ac. acétique, puis de borate de soude, jusqu'à réaction franchement alcaline. On y fait alors tomber goutte à goutte une solution décinormale d'iode jusqu'à teinte légèrement jaunâtre. La décoloration de l'iode est aussi rapide que s'il s'agissait d'un dosage d'hyposulfite. Quand on emploie comme indicateur l'eau amidonnée, le liquide prend, au cours du dosage, une coloration plus ou moins rose qu'on ne saurait confondre avec la teinte bleue persistante, terme de la réaction.

Pour appliquer cette méthode au dosage de l'ac. urique de l'urine, il est nécessaire de le séparer des diverses substances qui l'accompagnent et qui peuvent réagir sur l'iode ; à cet effet, on précipite à l'état d'urate d'ammoniaque (sans oublier qu'après cette précipitation, il reste en solution environ 1 mmgr. d'ac. urique pour 100 cc. de liqueur).

On procède comme suit : 100 cc. d'urine sont additionnés de 15 cc. d'ammoniaque et de 15 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque, et le tout est laissé en contact une demi-heure. Le précipité d'urate est recueilli sur un filtre et lavé avec la solution suivante : ammoniaque 150 cc., chlorhydrate d'ammoniaque, 150 gr., eau q. s. pour 1 litre. Le précipité d'urate mis en suspension dans 300 cc. d'eau est dissous par addition d'ac. acétique dilué. On ajoute alors à la solution soit un mélange de bicarbonate de potasse et de borax jusqu'à réaction franchement alcaline, soit 20 cc. d'une solution saturée de ces deux sels. On verse ensuite à l'aide d'une burette de Mohr une solution décinormale d'iode jusqu'à ce qu'une décoloration moins rapide de l'iode indique qu'on approche de la fin de la réaction. A ce moment, on ajoute quelques centim. cub. d'eau amidonnée et la liqueur d'iode est versée goutte à goutte jusqu'à coloration franchement bleue de tout le liquide. Soit x le nombre de cc. d'iode $n/10$ versés, la quantité d'ac. urique par litre est donnée par $(x \times 0,084) + 0,01$ cgr.

Le procédé est employable pour les urines albumineuses, sans qu'il soit nécessaire de se débarrasser de l'albumine avant d'opérer le dosage.

ARTHUS.

La taxicatine, glucoside nouveau retiré du *taxus baccata* ;
Ch. LEFEBVRE (*C. R. Soc. biol.*, 17 mars 1906, p. 513). — M.
 Ch. Lefebvre a trouvé dans les ramilles fraîches de l'if commun

un glucoside cristallisable, différent de la coniférine et de la picéine, auquel il a donné le nom de taxicatine.

Pour l'obtenir, il projette dans de l'eau bouillante tenant du carbonate de chaux en suspension des ramilles fraîches de *Taxus baccata* et maintient l'ébullition pendant 20 minutes. 5 kg. de ramilles ont été ainsi traités par 27 kg. d'eau. Les diastases sont détruites, le glucoside se dissout. Pour parachever l'épuisement, on réduit les ramilles en pâte grossière à l'aide d'une broyeuse ; on les fait bouillir 20 minutes dans le même liquide, et on exprime.

On précipite les liqueurs par l'extrait de Saturne (200 cc. pour 1000 cc. de liqueur), on sépare le précipité et on le rejette ; puis on précipite la liqueur par le sous-acétate de plomb ammoniacal (40 cc. AzH^3 pour 1000 cc.) : le précipité formé entraîne les sucres et le glucoside. On décompose ce précipité par une quantité d'ac. sulfurique ajouté en proportion exacte. On filtre et on évapore la liqueur dans le vide en présence de carbonate de chaux. Le résidu sec est traité à 6 reprises par 500 cc. d'éther acétique saturé d'eau et exactement neutre. Le glucoside est dissous et ainsi séparé des sucres. On distille l'éther acétique dans le vide à basse température : le sirop obtenu se prend en masse par refroidissement. Délayé dans un peu d'alcool à 95 0/0, le produit est essoré à la trompe, lavé à l'alcool à 95°, puis à l'éther sulfurique. On obtient ainsi un produit blanc qu'on fait recristalliser par dissolution à chaud dans 10 p. d'alcool à 95 0/0.

La taxicatine se présente en aiguilles incolores généralement groupées en sphéro-cristaux. Elle fond à 165°. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle est levogyre $\alpha_D = -72^\circ$. Elle est dédoublable par l'émulsine et par les ac. minéraux bouillants.

Ces données physiques suffisent à établir que la taxicatine diffère de la coniférine et de la picéine ; les réactions colorées suivantes confirment cette conclusion.

En présence d'ac. sulfurique, la taxicatine donne une coloration gris sale, la coniférine donne une coloration violette intense et la picéine une coloration brun rougeâtre. L'ac. azotique légèrement nitreux, donne, avec la taxicatine, une teinte bleu de Prusse, passant au rouge au bout de quelque temps, tandis qu'avec la coniférine, le réactif se colore en vert brun et avec la picéine en jaune pâle.

ARTHUS.

Méthode pour évaluer la pression osmotique de très petites quantités de liquide ; H. J. HAMBURGER (*C. R. Soc. biol.*, 13 janvier 1906, p. 77). — Dans cette méthode, il n'est plus néces-

saire de disposer de 10 cc. de liquide ; 0° 5 et même 0° 25 peuvent suffire. Dès lors, elle permet de déterminer la pression osmotique des larmes, du liquide céphalorachidien, du liquide lymphatique, qu'on ne recueille généralement qu'en quantité minime.

La méthode repose sur le principe que le volume des hématies dépend de la pression osmotique de la solution ambiante et que deux solutions salines qui communiquent aux corpuscules d'une même quantité de sang le même volume sont isotoniques.

On introduit le liquide à examiner soit 0° 5 dans un tube en entonnoir, dont le goulet capillaire est fermé en bas et exactement calibré en 100 parties d'égal volume. La partie calibrée a un contenu exact de 0° 01. D'autres tubes de forme et de dimensions identiques sont chargés d'une quantité égale de solutions de chlorure de sodium à 0,8 0/0 à 0,9 0/0, etc. Dans tous les tubes, on introduit 0° 02 de sang défibriné filtré sur papier buvard. Après avoir mélangé et attendu une demi-heure environ que les corpuscules se soient mis en équilibre osmotique avec le liquide ambiant, on centrifuge jusqu'à ce que le dépôt globulaire ne change plus de volume.

La pression osmotique du liquide à examiner correspond à celle de la solution saline qui communique au dépôt globulaire le même volume.

La méthode toutefois n'est pas applicable aux liquides qui, comme la bile, contiennent des substances qui détruisent les globules ; — elle n'est pas applicable non plus aux liquides contenant une quantité notable de substances qui, comme l'urée pénètrent dans les globules, substances qui, dès lors, se répartissant rapidement dans ces globules, n'interviennent plus pour en modifier le volume ; c'est dire que la méthode n'est pas applicable à l'urine.

Le liquide lacrymal examiné par cette méthode se montre isotonique avec une solution de NaCl à 1,4 0/0. La solution d'ac. borique isotonique contient 2,5 0/0 de cet acide. C'est précisément la solution qu'avaient empiriquement adoptée pour le lavage des yeux les ophtalmologistes.

ARTHUS.

La réaction du furfurol appliquée à la recherche de l'indican dans l'urine ; E. NICOLAS (*C. R. Soc. biol.*, 27 janvier 1906, p. 183). — Le procédé est basé sur ce que l'indoxyle se combine aisément au furfurol en présence des acides et donne un produit de condensation dont les solutions dans certains liquides, chloroforme, benzine et sulfure de carbone surtout présentent une belle fluorescence verte.

L'urine est additionnée de quelques gouttes d'une solution aqueuse saturée ou d'une solution alcoolique de furfurol, puis de son vol. d'ac. chlorhydrique. Lorsqu'elle renferme de l'indican, ce qui est le cas habituel, ce composé est dédoublé et l'indoxyle mis en liberté s'unit au furfurol.

L'urine prend alors une teinte jaune plus ou moins foncée ; on y ajoute un peu de chloroforme, de benzine ou mieux de sulfure de carbone, puis on retourne le tube plusieurs fois sur lui-même sans l'agiter. Les dissolvants entraînent la combinaison du furfurol et de l'indoxyle et se séparent, le chloroforme et le sulfure de carbone au fond du tube, la benzine à la surface de l'urine en présentant une teinte jaune plus ou moins accentuée, accompagnée d'une belle fluorescence verte. C'est au sulfure de carbone (et après lui à la benzine) qu'il faut donner la préférence comme dissolvant, en raison de l'intensité de la fluorescence qu'il manifeste et qui est encore très nette, même quand ce liquide ne renferme qu'une trace du produit de condensation dont il s'agit.

ARTHUS.

BIBLIOGRAPHIE

L'action diastasique dans les fermentations industrielles,
par **Emile DIEDERICH**, 1906, 1 vol. in-8°, 182 pages, avec
12 figures, prix : 4 francs.

Ce traité de « Chimie Pastorienne » rend compte des progrès les plus récents obtenus jusqu'ici dans une des branches les plus importantes de la biologie appliquée à l'industrie.

Comme l'auteur le fait remarquer dans sa préface, la grande extension et le caractère trop spécial d'importants traités comme ceux de Duclaux, de Jörgensen,... etc, ne permettent pas à ceux qui voudraient abandonner les procédés empiriques en dirigeant leur travail suivant les principes directeurs de la théorie pastoriennne, de puiser dans ces vastes documents les éléments de chimie biologique utiles à la simple compréhension des faits ; aussi le traité de M. Diederich, en portant remède à cet inconvénient, serait-il le bienvenu auprès du monde industriel et des étudiants.

Sans trop de commentaires, on trouvera exposés dans ce volume, les points essentiels de théorie microbienne dans ses rap-

ports avec les diverses actions diastasiques que l'on est appelé à rencontrer dans toutes fermentations : qu'il s'agisse de fabrication de la levûre, de la bière, du vin, de l'alcool, du vinaigre, soit même de panification, ou encore de fermentation putride des conserves alimentaires.

De cette théorie ainsi généralisée, dont chaque industrie n'est plus qu'un cas particulier, il résulte l'avantage pour le lecteur de reconnaître les relations de similitude qui unissent les diverses fermentations, de pouvoir dégager les causes génératrices des phénomènes, et, partant, de pénétrer les secrets des ouvriers mystérieux et infiniment petits, auxquels se rattache une chimie complexe et capricieuse restée trop longtemps inconnue.

Les trois chapitres de la 1^{re} partie, correspondent au développement des trois idées suivantes :

— *Les fermentations sont dues aux diastases.*

— *Les diastases de fermentation sont sécrétées par les microbes dans leur acte vital.*

— *Quelles relations existe-t-il entre la sécrétion diastasique et l'acte vital, d'où résultent les fermentations.*

Dans la 2^e partie, l'auteur étudie : la chimie des corps fermentescibles (sucres, amidons... etc) ; la chimie des réactions diastasiques ; la chimie des produits résultant de la dislocation des corps fermentescibles.

Les deux dernières parties, plus importantes encore, étudient les fermentations que l'on rencontre dans le domaine industriel en s'appuyant sur les éléments théoriques précédents.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de Paris. — Section de Lille.

SÉANCE DU 11 JANVIER 1906

Présidence de M. LAMBLING, président.

MM. BUISINE et LEMOULT, présentent comme membre nouveau :
M. BUSIGNIES, élève au laboratoire de M. Lemoult.

M. VALLÉE a préparé quelques nouvelles phényluréthanes, en particulier celles du malate, du citrate et celle du tartrate d'éthyle afin de les examiner surtout au point de vue de leur pouvoir rotatoire, et particulièrement, en ce qui concerne les deux premières, quand on les dissout dans des solvants différents.

Le pouvoir rotatoire du malate d'éthyle étant $-10^{\circ}38'$, celui de la phényluréthane correspondante fut $-3^{\circ}23'$ dans l'alcool ; $+12^{\circ}30'$ dans le chloroforme ; $+12^{\circ}42'$ dans le benzène.

Pour l'éther tartrique, dont le pouvoir rotatoire est $+7^{\circ}40'$, la phényluréthane donne : $-53^{\circ}30'$ dans l'alcool ; $-30^{\circ}56'$ dans le benzène ; $62^{\circ}37'$ dans le chloroforme ; $+38^{\circ}40'$ dans le sulfure de carbone.

Les changements de signe observés dans ces pouvoirs rotatoires concordent avec les lois de Guey.

M. LEMOULT expose quelques nouveaux résultats auxquels il est arrivé dans la recherche des dérivés substitués de l'acide phosphorique pentabasique $P(OH)^5$.

On sait que les composés du type $R'-O.P(NHR)^4$ appelés éthéro-bases phospho-azotées (avec $R'=CH^3, C^2H^5$ et $R=o\text{-tolyl}$ ou $as.m.xyl\text{yl}$) sont des corps assez peu stables (*C. R.*, t. 139, p. 409).

Sous l'influence des acides organiques, celle de l'acide acétique ayant été surtout étudiée, ces composés perdent leur groupe R' qui se trouve remplacé par un groupe R''-CO ; en outre la molécule d'alcool de cristallisation de la molécule initiale est également éliminée et remplacée par une molécule d'acide : au cours de ces transformations, il ne se produit pas d'amine si on a eu soin d'éviter la présence de l'eau ; les nouveaux composés se déposent sous forme de très beaux cristaux de la liqueur acide où ils ont pris naissance et leur composition correspond à :



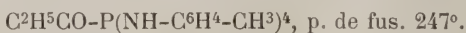
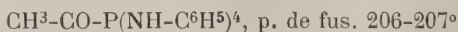
R'' étant comme R' un reste alcoylé.

Ils sont très sensibles à l'action de l'eau qui leur enlève de l'acide, de l'amine R-NH², et les amène à l'état de PO(NHR)³. Par action des hydracides, comme HCl, ces composés donnent les chlorhydrates des bases phospho-anilidées.

Parmi les composés préparés se trouvent :

1°	R'' = CH ³ ;	R = o-tolyl ;	p. de fus. 221° ;
2°	R'' = C ² H ⁵ ;	R = o-tolyl ;	— 203° ;
3°	R'' = CH ³ ;	R = as-m.-xylyl ;	— 210°.

Ce dernier a été obtenu avec l'acide acétique d'une part et d'autre part soit avec la méthylbase, soit avec l'éthylbase, ce qui justifie la conception relative à la constitution de ces nouveaux composés :



obtenus avec la base phosphoanilidée et les acides organiques, puis précipitation par le benzène et l'éther.

M. LENOBLE signale un article de M. Sidney Young (*Journ. de Chimie physique*, 1905, t. 3, n° 4), sur les points d'ébullition des composés homologues et montre par des graphiques qu'il a tracés depuis longtemps déjà, les résultats qu'il a obtenus. Ils sont entièrement analogues à ceux de M. Young. La courbe relative aux carbures saturés est particulièrement régulière : elle paraît nettement asymptotique et indique, d'une manière évidente, que les différences entre points d'ébullition de deux carbures voisins vont en diminuant au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série. Une observation analogue est valable pour les autres séries de composés.

SÉANCE DU 2 AVRIL 1906

Présidence de M. LAMBLING, président.

L'ordre du jour appelle le renouvellement du bureau, à la demande de M. Lemoult d'être déchargé des fonctions de secrétaire qu'il occupe depuis la fondation de la section et sur son désir formel de ne plus accepter désormais, la section nomme pour l'année 1906 : M. LAMBLING, *président* ; MM. HOCHSTETTER et GÉRARD, *vice-présidents* ; M. WAHL, *secrétaire*.

M. WAHL communique la suite de ses recherches sur la stéréochimie des oximes.

M. BUISINE fait une communication sur l'appareil Lévy et Pécoult pour le dosage de l'oxyde de carbone.

Après avoir décrit l'appareil, il indique les nombreuses causes d'erreur qu'il comporte. Outre celles déjà signalées, la présence dans le gaz à analyser de SO_2 , H_2S , C^2H_2 , etc. il en cite un grand nombre d'autres ; l'éthylène, les vapeurs de naphthalène, de benzène, d'alcool, d'acétone, d'aldéhyde, d'acroléine, etc. Tous réduisent l'acide iodique avec mise en liberté d'iode.

Par contre le formène est sans action sur l'acide iodique ; de même l'hydrogène jusqu'à 120° , mais au-dessus de cette température il met en liberté de l'iode. Il en résulte que ce procédé peut servir à caractériser presque tous les corps étrangers que renferme l'air atmosphérique.

En particulier cet appareil ne peut être utilisé pour le dosage de CO dans les gaz des gazogènes et autres gaz analogues, comme l'indiquent à tort les auteurs.

Mais appliquée convenablement, la méthode à l'acide iodique peut servir à doser dans un mélange de ces trois gaz l'hydrogène, l'éthylène et le formène.

SÉANCE DU 4 JUILLET 1906.*Présidence de M. GÉRARD, vice-président.*

Le procès verbal de la précédente réunion est adopté.

Le secrétaire communique la lettre qu'il a reçue de M. Béhal au sujet de la modification projetée pour le titre de notre Société et

demande à ses collègues de vouloir bien donner un avis favorable; cette motion étant adoptée, le secrétaire envoie à M. Béhal le texte suivant (signé du président et du secrétaire).

« La section de Lille de la société chimique de Paris émet le
« vœu que le nom de "*Société chimique de Paris*" qui ne corres-
« pond plus à la réalité des faits soit transformé en celui de "*So-*
« *ciété chimique de France*" »,

M. LEMOULT expose un procédé de préparation des phosphites acides d'amines primaires cycliques, de formule PO^3H^3 , RNH^2 , qui ne sont pas connus jusqu'ici. On fait réagir sur de l'aniline, p.ex., du trichlorure de phosphore tous deux dilués dans le benzène, l'éther ou le chloroforme; de suite il se fait du chlorhydrate d'aniline insoluble qu'on sépare par filtration. La liqueur résultante contient, outre l'amine mise en excès, un ou plusieurs produits phosphorés qui ne sont pas encore entièrement étudiés mais qui paraissent complexes; ces produits une fois isolés ou bien à l'état de solution sont extrêmement sensibles à l'action de l'eau dont ils fixent les éléments pour donner, outre l'amine génératrice, des corps amorphes insolubles dans les solvants cités ci-dessus, mais solubles dans l'alcool, surtout à l'ébullition: à froid ils se déposent en très beaux cristaux blancs ou très légèrement colorés (roses ou verts), brillants, fondant très nettement, mais en se décomposant à la longue en amine, PH^3 et PO^4H^3 . Ces corps sont des phosphites acides comme le montrent l'analyse élémentaire (p.ex. pour PO^3H^3 , $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$: C 0/0, 41.22 et 41.32 — H 0/0, 5.82 et 5.87; N 0/0, 8.20 et 8.25; P 0/0, 17.82 et 17.72 au lieu des valeurs calculées; 41.14; 5.71; 8.00; 17.71), l'analyse immédiate par dosage de l'aniline: 53.70 0/0 au lieu de 53.14 0/0 et les réactions de leur solution aqueuse. L'auteur a préparé ainsi les composés suivants:

$\text{PO}^3\text{H}^3\text{-C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$	p. de fus.	179°
$\text{PO}^3\text{H}^3\text{-C}^6\text{H}^4$ $\begin{cases} \text{CH}^3 \text{ (2)} \\ \text{NH}^2 \text{ (1)} \end{cases}$	—	174°
$\text{PO}^3\text{H}^3\text{-C}^6\text{H}^3$ $\begin{cases} \text{CH}^3 \text{ (2)} \\ \text{CH}^3 \text{ (4)} \\ \text{NH}^2 \text{ (1)} \end{cases}$	—	172°

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 159. — Marche dichotomique de séparation du baryum, du strontium et du calcium; par MM. CARON et RAQUET.

La séparation, même qualitative du baryum, du strontium et du calcium constitue l'une des parties les plus délicates de la recherche des métaux dans une dissolution saline.

Parmi les méthodes habituellement employées, les unes fort minutieuses, exigent beaucoup de temps et de pratique, les autres plus rapides sont alors peu sensibles et sujettes à erreur.

Nous basant sur des caractères qui sont d'ailleurs connus pour la plupart, nous avons imaginé un procédé dichotomique de séparation qui a l'avantage d'être très rapide tout en conservant une grande sensibilité : il peut, sans aucune modification, s'appliquer à la recherche d'un seul métal alcalino-terreux ou d'un mélange de métaux de ce groupe.

Avant de l'exposer, nous résumerons les méthodes généralement employées en signalant succinctement leurs inconvénients.

Dans la méthode classique, après avoir éliminé les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium, on transforme les métaux alcalino-terreux — sauf le magnésium — en carbonates insolubles, par l'addition de carbonate d'ammonium en présence de chlorure d'ammonium. Les carbonates sont dissous et convertis en azotates par l'acide azotique, puis la solution est évaporée. Les azotates desséchés, mais non calcinés, sont alors repris par l'alcool fort ou mieux par un mélange d'alcool absolu et d'éther qui dissout l'azotate de calcium et laisse insolubles les azotates de strontium et de baryum. Dans la solution chlorhydrique on caractérise le calcium à l'aide d'un réactif approprié. Quant au résidu, il est dissous dans l'eau, transformé en carbonates qu'on traite par l'acide chlorhydrique; les chlorures obtenus, évaporés à sec, sont alors séparés par l'alcool comme précédemment les azotates.

Cette méthode, n'est pas absolument parfaite : des entraînements peuvent se produire quand l'un des métaux existe en forte proportion par rapport aux autres; mais son principal défaut est

d'être extrêmement longue. Aussi a-t-on apporté à ce procédé une foule de variantes ou proposé d'autres méthodes basées sur des principes différents.

Par exemple, dans la solution chlorhydrique des carbonates, on peut enlever le baryum par l'acide hydrofluosilicique, puis : soit, reproduire les carbonates de strontium et de calcium, les dissoudre dans l'acide azotique et séparer les azotates par l'alcool, soit, constater dans la liqueur le strontium par l'acide sulfurique étendu ou le sulfate de calcium, et dans une autre portion de la liqueur chlorhydrique, débarrassée à l'ébullition du baryum et du strontium par l'acide sulfurique au $1/5^e$, rechercher le calcium par l'oxalate d'ammonium en milieu acétique ou ammoniacal.

L'emploi de l'acide hydrofluosilicique n'est pas sans inconvénients : un excès de réactif gêne pour la recherche du strontium et du calcium ; aussi convient-il d'en ajouter la quantité strictement nécessaire, chose peu facile. De plus, l'élimination du baryum n'est complète que si l'on opère en présence d'alcool, lequel devra être plus tard évaporé pour rechercher le strontium par l'acide sulfurique ou les sulfates dilués, car le sulfate de calcium peut précipiter en milieu alcoolique.

Ajoutons que le réactif précipite parfois en flocons gélatineux par l'addition d'un sel de strontium ou de calcium, il doit aussi être de préparation assez récente, car s'il a subi une altération il précipite le strontium et le calcium. Enfin, nouvelle cause d'erreur, il introduit de la silice dans les réactions.

C'est pourquoi certains auteurs préfèrent éliminer le baryum par le bichromate de potassium. Frésenius (1) conseille, après avoir séparé le calcium à l'état d'azotate à l'aide de l'alcool, de précipiter le baryum par le chromate de potassium additionné d'acide acétique, puis d'identifier le strontium dans la liqueur par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium.

Mais comme du calcium a pu être entraîné et par suite précipité avec le strontium, Frésenius recommande de dissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité produit par le carbonate d'ammonium et de séparer les chlorures au moyen de l'alcool. La méthode devient alors tout aussi délicate que le procédé classique.

M. Villiers (2) pour séparer le baryum emploie également du

(1) FRÉSENIUS, *Traité d'analyse chimique qualitative*. Trad. L. Gautier 1905.

(2) VILLIERS, *Tableaux d'analyse qualitative*, 4^{me} édition, 1904.

chromate de potassium acétique : une portion de la solution chlorhydrique des carbonates, est traitée, après évaporation à sec, par ce réactif qui précipite le baryum, le strontium est caractérisé dans la liqueur filtrée par du sulfate de calcium. Une autre portion de la solution chlorhydrique des carbonates sert à rechercher le calcium en milieu ammoniacal par l'oxalate d'ammonium, après élimination du baryum et du strontium au moyen de l'acide sulfurique.

Mais cette méthode ne s'applique — comme l'indique l'auteur — que dans le cas où les métaux sont en proportions sensiblement équivalentes. Si par exemple la quantité de calcium dépassait de beaucoup celle des autres métaux, il serait nécessaire d'en éliminer la majeure partie, par transformation en azotates, calcination, puis traitement par l'eau. De même quand il y a dans la solution, plus de trois parties de baryum pour une partie de strontium (soit 2 p. de BaCl_2 pour 1 p. de SrCl_2) le baryum entraîne presque complètement le strontium, et ce n'est encore qu'en séparant les chlorures par l'alcool, que l'auteur peut déceler deux à trois milligrammes de strontium en présence de beaucoup de baryum.

Enfin, nous signalerons un procédé, décrit par Baubigny (1) qui par certains points se rapproche de celui que nous allons donner. Cet auteur dissout les carbonates dans très peu d'acide chlorhydrique, de manière à obtenir une liqueur sensiblement neutre — sinon il corrige l'acidité minérale par un acétate alcalin. Il précipite ensuite le baryum par du bichromate de potassium. Le baryum étant ainsi éliminé, le strontium est caractérisé par une solution de sulfate de potassium au titre de 2^{gr},50 par litre, qui ne peut précipiter que le strontium. La liqueur est ensuite traitée par une solution plus concentrée de sulfate de potassium qui enlève presque tout le strontium et une grande partie du calcium, mais laisse suffisamment de ce dernier métal pour qu'on puisse le reconnaître dans la liqueur par le ferrocyanure de potassium en présence d'une forte quantité de chlorure d'ammonium.

Il importe de remarquer qu'une solution neutre de chlorure de baryum précipite très incomplètement par le bichromate de potassium, contrairement à ce qu'indique l'auteur. Si l'on veut éliminer complètement le baryum il y a nécessité absolue d'opérer en présence d'acétate alcalin. En outre, l'emploi d'une solution

(1) BAUBIGNY, *Bull. Soc. chim.* 1895 (3) t. 13, p. 326.

faible de sulfate de potassium ne permet pas de déceler de petites quantités de strontium.

Principe de la méthode que nous proposons.

Cette méthode consiste à éliminer successivement, le baryum par un chromate en milieu acétique, le strontium par un chromate neutre en milieu alcoolique, et à caractériser le calcium en milieu ammoniacal et alcoolique au moyen de ferrocyanure de potassium, — le ferrocyanure double de calcium et de potassium qui se forme étant extrêmement peu soluble dans un milieu ammoniacal, surtout en présence d'alcool.

Solubilité des chromates.

Avant de décrire le mode opératoire, nous croyons utile de préciser les solubilités des chromates de baryum, de strontium et de calcium ; notre procédé étant basé sur les différences qui existent entre ces solubilités, et les auteurs n'étant pas toujours d'accord à ce sujet.

Le *chromate de baryum* est insoluble dans l'eau (une partie exige pour se dissoudre 86.957 parties d'eau à 15° — Frésenius), insoluble dans l'acide acétique et dans les bichromates alcalins. Il est soluble dans les acides chlorhydrique, azotique, et chromique. Il est soluble en partie dans un mélange de bichromate et d'acide acétique, sauf en présence d'une certaine quantité d'acétate alcalin qui empêche l'acide chromique de dissoudre le chromate de baryum. Par suite, les sels de baryum précipitent complètement par une liqueur acétique de chromate alcalin.

Le *chromate de strontium* est partiellement soluble dans l'eau (1 partie se dissout dans 840 parties d'eau à 16° — Meschezeski), soluble dans les acides minéraux et même dans l'acide acétique. L'alcool diminue considérablement sa solubilité dans l'eau. Ainsi nous avons constaté qu'une solution saturée d'acétate de strontium traitée par du chromate d'ammonium et un volume d'alcool à 60°, ne précipitait plus, après quelques minutes de repos, par une solution concentrée de sulfate de potassium. Donc, les sels de strontium ne précipitent pas par les chromates alcalins en milieu acétique ; mais si l'on neutralise l'acide par de l'ammoniaque, et si l'on additionne d'alcool à 60°-70° le chromate de strontium précipite.

Le *chromate de calcium* est soluble dans l'eau (1 partie dans 34 parties d'eau d'après Schwarz), soluble dans les acides et dans

l'alcool faible. Par suite, les sels de calcium ne précipitent pas par les chromates en milieu acétique même après addition d'ammoniaque et d'alcool à 60°-70°.

Réactif employé pour séparer le baryum.

Nous avons indiqué plus haut qu'on ne pouvait précipiter complètement le baryum par un bichromate qu'en présence d'acétate alcalin. M. Villiers emploie une solution de chromate de potassium à 5 0/0 additionnée de 1/10^e d'acide acétique cristallisable. Ce réactif renferme du bichromate et une quantité d'acétate de potassium suffisante pour empêcher la mise en liberté d'acide chromique qui viendrait solubiliser le chromate de baryum. Mais, ainsi qu'il a été dit, ce réactif précipite aussi le strontium quand ce métal est en faible proportion vis-à-vis du baryum. D'après l'auteur, cet entraînement a déjà lieu avec un mélange renfermant deux parties de chlorure de baryum pour une partie de chlorure de strontium.

En dissolvant les carbonates dans l'acide acétique, ce qui évite l'introduction d'acides minéraux et la nécessité d'évaporer à sec la liqueur et en opérant en milieu nettement acétique, nous avons pu cependant, avec ce réactif, déceler le strontium dans une solution renfermant 15 parties de BaCl^2 pour une partie de SrCl^2 , — ce qui serait déjà suffisant pour des exercices d'élèves. — Mais nous avons eu des résultats meilleurs en utilisant des solutions acétiques de chromate de sodium ou de chromate d'ammonium : avec le chromate de sodium, plus soluble en milieu acétique, que le chromate de potassium, et qu'on peut employer à la dose de 10 0/0, nous sommes arrivés à trouver très nettement 1 partie de SrCl^2 dans 50 parties de BaCl^2 .

Avec le chromate d'ammonium acétique l'entraînement devient insignifiant, et il est aisé de reconnaître le strontium dans une liqueur contenant 100 à 150 parties de BaCl^2 pour une de SrCl^2 . Ajoutons que le chromate d'ammonium précipite complètement les sels de strontium en quelques minutes, résultat qui n'est obtenu qu'après un certain temps avec les autres chromates acétiques. C'est donc ce dernier réactif que nous conseillons d'utiliser.

Frésenius (1) s'en est également servi pour doser le baryum en présence de strontium, en donnant comme raison, à la suite de

(1) FRÉSENIUS, *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1890, t. 29, p. 418.

Schwetzer, que les lavages l'éliminent plus facilement que le chromate de potassium.

Pour préparer le réactif, on peut faire une dissolution de chromate d'ammonium à 10 0/0 et y ajouter 5 0/0 d'acide acétique cristallisable, mais il est plus économique d'employer le bichromate d'ammonium. On en fait dissoudre 100 gr. dans de l'eau distillée, on y ajoute ensuite de l'ammoniaque jusqu'à teinte nettement jaune — il faut approximativement 70 à 75 cc. d'ammoniaque pure du commerce à 22° Baumé — On additionne alors de 50 cc. d'acide acétique cristallisable, ce qui reproduit du bichromate et donne de l'acétate d'ammonium, puis on complète à un litre avec de l'eau distillée. Il faut employer pour cette préparation, de l'ammoniaque pure, non carbonatée et du bichromate d'ammonium exempt de sulfate et surtout de Chaux.

Mode opératoire.

Comme dans la marche habituelle de séparation, les métaux alcalino-terreux sont précipités à l'état de carbonates par le carbonate d'ammonium en présence de chlorure d'ammonium afin d'éviter la précipitation du magnésium.

Au lieu de traiter ces carbonates par l'acide chlorhydrique, d'évaporer cet acide, ou d'en éliminer l'excès par l'addition d'un acétate alcalin, nous trouvons plus commode de dissoudre immédiatement dans l'acide acétique. D'ailleurs, un excès de cet acide, loin d'être nuisible, favorise la séparation du strontium d'avec le baryum, on pourra donc sans inconvénient, employer jusque 5 cc. d'acide acétique pour des précipités assez volumineux. La solution obtenue est portée à l'ébullition afin d'éliminer l'anhydride carbonique, puis additionnée d'un excès de chromate d'ammonium acétique (4 ou 5 cc. en général sont suffisants); le chromate de baryum précipite dans ces conditions et on l'élimine par filtration. A la liqueur, qui doit-être rouge-orange et ne plus précipiter par le réactif chromique, on ajoute l'ammoniaque pure, non carbonatée, de manière à transformer le bichromate en chromate neutre. On verse l'alcali jusqu'à teinte jaune pâle puis encore une dizaine de gouttes pour se trouver en milieu nettement ammoniacal. Les liqueurs assez concentrées en sel de strontium donnent immédiatement une précipitation partielle de chromate de strontium, les liqueurs étendues peuvent ne rien donner. On achève ou l'on provoque la précipitation par addition d'un volume d'alcool à 60°-70°.

— L'acétate de calcium, même en solution saturée, ne peut ainsi

réagir, ce ne serait qu'en employant de l'alcool fort, à 80° au moins, qu'il pourrait se produire un dépôt de chromate de calcium.

Après agitation et quelques instants de repos, le chromate de strontium est jeté sur filtre. La solution est enfin traitée par le ferrocyanure de potassium (approximativement 2 gouttes par centimètres cubes). Il se forme, dans le cas de la présence du calcium, un précipité de ferrocyanure double de potassium et de calcium.

Lorsqu'il n'y a dans la liqueur que des traces de calcium, le précipité n'apparaît que sous l'influence de la chaleur. Mais alors il faut, avant de chauffer, ajouter à nouveau un peu d'ammoniaque, pour éviter la transformation du ferrocyanure en ferricyanure. L'alcool, l'ammoniaque, les sels ammoniacaux qui se trouvent dans le liquide, favorisent la formation du précipité. On pourrait également déceler le calcium dans les liqueurs débarrassées du chromate de strontium au moyen de l'oxalate d'ammonium, mais le ferrocyanure de potassium est plus avantageux. En effet, tout en étant presque aussi sensible vis-à-vis des sels de calcium que l'oxalate, il l'est beaucoup moins pour les sels de strontium; il ne précipiterait donc pas des traces de ce dernier métal, qui resteraient dans la liqueur si on effectuait de suite la filtration du chromate de strontium.

Le tableau suivant résume les opérations :

Le précipité des carbonates est dissous dans quelques cent. cubes d'acide acétique.	Précipité..... Ba	
	Solution.	
La sol. est portée à l'ébullition puis additionnée d'un excès de chromate d'ammonium acétique.	On y ajoute de l'ammoniaque jusque teinte jaune clair et un volume d'alcool à 60°, on laisse reposer quelques minutes.	Précipité..... Sr
		Solution.
		On la traite par du ferrocyanure de potassium et on chauffe.
		Précipité..... Ca

Sensibilité de la méthode.

Nous donnerons pour terminer quelques indications relatives à la sensibilité de cette méthode.

Pour les métaux pris isolément, cette sensibilité n'a comme limite que la précipitation par le carbonate d'ammonium.

La détermination du baryum reste aisée en présence même de

fortes quantités de strontium ou de calcium — 1 milligr. de BaCl^2 peut se reconnaître à côté de 500 milligr. de SrCl^2 ou de CaCl^2 .

Lorsqu'on peut opérer directement sans passer par la formation des carbonates, la sensibilité est bien plus grande encore. Ainsi par exemple, nous avons pu déceler 1 partie de BaCl^2 en présence de 8.000 parties de SrCl^2 .

Dans un travail présenté à la Société chimique du Nord, notre regretté collègue, M. Wavelet, avait préconisé le chromate de strontium pour rechercher des traces de baryum dans les sels de strontium (problème intéressant au point de vue médical en raison de la toxicité des sels de baryum); il indiquait que ce réactif était plus avantageux que l'acide hydrofluosilicique, le bichromate de potassium, le sulfate de strontium et même que la méthode spectroscopique.

Nous avons constaté que les chromates alcalins en milieu acétique étaient environ deux fois plus sensibles que le chromate de strontium.

La séparation la plus délicate était celle du strontium mélangé à beaucoup de baryum, la précipitation du chromate de baryum entraînant parfois celle du chromate de strontium. En opérant comme il a été dit, en éliminant le baryum, en milieu fortement acétique, par un excès de chromate d'ammonium et de préférence à l'ébullition pour ce cas particulier, nous sommes parvenus à déceler nettement le strontium avec 125 fois plus de baryum 5 milligr. de SrCl^2 par exemple, avec 625 milligr. de BaCl^2 , ont donné, après l'addition d'alcool et au bout de dix minutes, un précipité très sensible.

De fortes quantités de calcium ne gênent pas davantage la recherche de peu de strontium, seulement il faut éviter des réactifs carbonatés qui fourniraient un léger précipité de carbonate de chaux pouvant être pris pour du chromate de strontium. Il est vrai qu'on distinguerait facilement ces deux précipités en les traitant à l'ébullition par l'acide sulfurique $1/10^e$ qui dissoudrait le premier et donnerait avec le second un résidu de sulfate de strontium. Quant à la détermination du calcium, elle peut s'effectuer en présence de quantités très considérables de baryum ou de strontium. La réaction avec le ferrocyanure est tellement sensible, qu'en faisant dissoudre les carbonates et filtrant le chromate de baryum sur des *filtres ordinaires* on peut trouver du calcium sans que la liqueur primitive en renferme. Il faudra par consé-

quent, pour rechercher de petites quantités de calcium, utiliser des filtres à l'acide.

En constatant ces résultats nous nous sommes demandé si la méthode ne pourrait pas s'appliquer à une séparation quantitative de trois métaux. Les quelques essais que nous avons entrepris semblent le faire supposer ; nous nous proposons, du reste, de le vérifier dans un travail ultérieur.

**N° 160. — Sur le dosage du cuivre par volumétrie,
méthode à l'iodure de potassium ;
par MM. H. CANTONI et M. ROSENSTEIN.**

Nous avons étudié cette méthode d'une façon systématique, afin de déterminer les conditions favorables dans lesquelles doit s'effectuer la titration.

Premièrement nous avons fait varier les quantités du sel de cuivre en maintenant constantes celles d'iodure de potassium, en ayant soin de porter le volume total à 100 cc. de manière à éviter les erreurs pouvant provenir de la dilution de la solution.

Secondement, nous avons varié les quantités d'iodure de potassium ; troisièmement, nous avons déterminé plusieurs titrations en maintenant constantes les quantités de sel de cuivre et d'iodure de potassium, mais en faisant varier les quantités d'eau servant à la dilution.

Dans une quatrième série d'essais, nous avons opéré en présence de quantités variables d'acide acétique. Enfin, pour terminer, et afin de nous rendre compte de la façon dont la méthode peut s'appliquer dans certaines conditions, nous avons effectué plusieurs titrations en présence de différents sels en maintenant les quantités de sel de cuivre et d'iodure de potassium constantes, mais en faisant varier les quantités des sels solubles mis en présence. Le total de la solution a toujours été ramené à 100 cc. Nous avons employé les sels suivants : les sulfates de potasse, de soude, d'ammonium, de zinc, de manganèse ; les acétates de soude et d'ammonium. La température à laquelle nous avons effectué nos titrations a été maintenue autant que possible constante (15°c. environ).

Les résultats que nous donnons représentent la quantité d'hypo-sulfite de sodium en centimètres cubes nécessaire pour déterminer l'iode mis en liberté. Les résultats absolus ne nous intéressant pas, nous ne donnons que les résultats relatifs ; c'est la relation qui nous importe.

RÉSULTATS

En fonction de la quantité d'iodeure de potassium.

Solution de CuSO_4 .	Solution à 10 0/0 de KI.	Volume d'eau ajouté.	Nombre de cc. de la solution d'hyposulfite employé.
cc.	cc.	cc.	cc.
5	10	85	20,60
5	10	85	20,62
5	20	75	20,58
5	20	75	20,58
5	30	65	20,62
5	30	65	20,60
5	50	45	20,60
5	50	45	20,62

Solution de $\text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$.	Solution à 10 0/0 de KI.	Volume d'eau ajouté.	Hyposulfite de sodium employé.
cc.	cc.	cc.	cc.
5	10	85	24,84
5	10	85	24,84
5	20	75	24,84
5	20	75	24,84
5	30	65	24,84
5	30	65	24,84

Comme on peut le voir facilement, la présence de différentes quantités d'iodeure de potassium n'a pas d'influence sur les résultats obtenus.

En fonction de la quantité d'eau.

Solution de CuSO_4 .	Solution à 10 0/0 de KI.	Volume d'eau ajouté.	Nombre de cc. de la solution de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$.
cc.	cc.	cc.	cc.
5	10	85	20,60
5	10	85	20,62
5	10	170	20,24
5	10	170	20,20
5	10	340	19,05
5	10	340	19,02

Solution de $\text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$.	Solution à 10 0/0 de KI.	Volume d'eau ajouté.	Nombre de cc. de la solution de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$.
cc.	cc.	cc.	cc.
5	10	85	24,84
5	10	85	24,84
5	10	170	24,30
5	10	170	24,34
5	10	340	23,16
5	10	340	23,18

Ici, les différences atteignent d'assez fortes proportions. On voit

qu'il est indispensable lors de la détermination du titre de la solution d'iode au moyen d'une solution type de sel de cuivre, de tenir compte de la dilution.

En fonction de l'acide acétique.

Solution de $\text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$.	Solution à 10 0/0 de KI.	Nombre de cc. de CH^3COOH .	Volume d'eau ajouté.	Nombre de cc. de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ employé.
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	10	—	85	24,84
5	10	5	80	24,85
5	10	5	80	24,86
5	10	10	75	25,10
5	10	10	75	25,12
5	10	30	55	25,16
5	10	30	55	25,16
5	10	60	25	25,34
5	10	60	25	25,36

Comme dans le cas précédent, les différences obtenues sont passablement grandes. Il faut encore ici prendre en considération les quantités d'acide acétique qu'on ajoute à une analyse.

ACTION DES DIFFÉRENTS SELS

En fonction de K^2SO^4 .

Solution de CuSO^4 .	Solution à 10 0/0 de KI.	Solution à 10 0/0 de K^2SO^4 .	Volume d'eau ajouté.	Nombre de cc. de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ employé.
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	10	85	—	20,30
5	10	85	—	20,24
5	10	50	35	20,32
5	10	50	35	20,30
5	10	35	50	20,35
5	10	35	50	20,52
5	10	10	75	20,52
5	10	10	75	20,56

En fonction de Na^2SO^4 .

Solution de CuSO^4 .	Solution à 10 0/0 de KI.	Solution à 10 0/0 de Na^2SO^4 .	Volume d'eau ajouté.	Nombre de cc. de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ employé.
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	10	85	—	20,28
5	10	85	—	20,30
5	10	50	35	20,26
5	10	50	35	20,32
5	10	35	50	20,52
5	10	35	50	20,54
5	10	10	75	20,55
5	10	10	75	20,58

En fonction de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Solution de CuSO_4 .	Solution à 10 0/0 de KI.	Solution à 10 0/0 de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.	Volume d'eau ajouté.	Nombre de cc. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ employé.
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	10	85	—	20,33
5	10	85	—	20,38
5	10	50	35	20,26
5	10	50	35	20,28
5	10	35	50	20,50
5	10	35	50	20,48
5	10	10	75	20,58
5	10	10	75	20,60

En fonction de ZnSO_4 .

Solution de CuSO_4 .	Solution à 10 0/0 de KI.	Solution à 5 0/0 de ZnSO_4 .	Volume d'eau ajouté.	Nombre de cc. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ employé.
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	10	85	—	20,40
5	10	85	—	20,37
5	10	50	35	20,44
5	10	50	35	20,44
5	10	35	50	20,52
5	10	35	50	20,56
5	10	10	75	20,60
5	10	10	75	20,60

En fonction de MnSO_4 .

Solution de CuSO_4 .	Solution à 10 0/0 de KI.	Solution à 5 0/0 de MnSO_4 .	Volume d'eau ajouté.	Nombre de cc. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ employé.
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	10	85	—	20,55
5	10	85	—	20,52
5	10	50	35	20,56
5	10	50	35	20,56
5	10	35	50	20,58
5	10	35	50	20,60
5	10	10	75	20,60
5	10	10	75	20,62

Les différences sont à peu près les mêmes pour ces cinq sels ; c'est toutefois, des trois sulfates alcalins, le sulfate d'ammonium qui, dans les mêmes conditions, procure le moins de différences sur les résultats.

En opérant avec l'acétate de cuivre et les acétates alcalins, les différences observées sont négligeables.

La méthode à l'iode de potassium pour le dosage du cuivre pro-

cure d'excellents résultats, si l'on opère dans des conditions bien déterminées. Il est indispensable, comme nous l'avons déjà dit ci-dessus, de déterminer le titre de la solution d'hyposulfite de sodium, en se plaçant dans des conditions bien connues, afin de pouvoir, autant que faire se peut, les répéter au moment de l'analyse volumétrique.

L'un de nous publiera prochainement les résultats obtenus en étudiant d'une façon systématique l'influence de la présence de plusieurs sels sur le dosage du cuivre par la méthode de Parker.

(Fait au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève).

N° 161 — Sur la préparation et les caractères de la *l*-idite cristallisée; par MM. Gabriel BERTRAND et A. LANZENBERG.

Les sucres stéréoisomères du groupe de la mannite que la théorie permet de prévoir sont au nombre de dix; parmi eux, six seulement ont été obtenus à l'état cristallisé: la dulcité, la mannite et la sorbite naturelles avec leurs antipodes optiques et, enfin, la sorbiérite.

Cette dernière, extraite des baies de sorbiers et étudiée par l'un de nous (1), s'est montrée identique au corps désigné antérieurement par E. Fischer sous le nom de *d*-idite, de sorte qu'elle a été le premier exemple d'un sucre retrouvé dans la nature après avoir été préparé de toutes pièces dans le laboratoire. Toutefois, comme le produit artificiel n'était pas pur et n'avait été obtenu qu'à l'état amorphe, ce n'est pas par une comparaison des constantes physiques qu'on a pu arriver à l'identification, mais par une recherche assez longue au cours de laquelle l'emploi de la bactérie du sorbose a rendu le plus grand service.

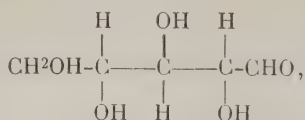
Il était tout indiqué, à la suite de ces résultats, de préparer l'antipode optique de la sorbiérite, c'est-à-dire la *l*-idite, et d'essayer de l'obtenir aussi à l'état cristallisé. Nous y avons réussi, ce qui nous permet de décrire exactement aujourd'hui cet alcool plurivalent et les plus caractéristiques de ses combinaisons.

La *l*-idite a été préparée d'abord par E. Fischer et W. Fay (2) en réduisant la lactone *l*-idonique, obtenue elle-même par fixation

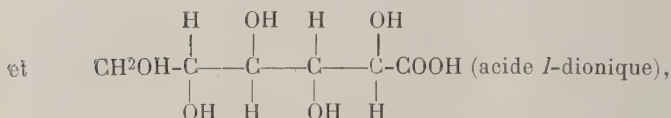
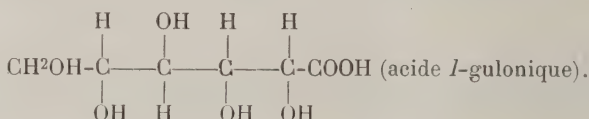
(1) G. BERTRAND. Sur un nouveau sucre des baies de sorbier (*C. R.*, t. **139**, 1904, p. 802 et 983).

(2) E. FISCHER et W. FAY, *D. ch. G.*, t. **28** p. 1975.

d'acide cyanhydrique sur le xylose. Ce dernier sucre étant représenté par la formule suivante :



donne, en effet, en se combinant à l'acide cyanhydrique, deux nitriles stéréoisomères, d'où dérivent, par saponification, les deux acides précités :



Lobry de Bruyn et van Eckenstein (1) ont obtenu aussi de la *L*-idite en hydrogénant le *L*-sorbose. Un peu plus heureux que leurs devanciers, ils ont vu cette substance donner « des cristaux durs, très hygroscopiques ». Mais, sans doute faute de matière, ils n'ont pas donné l'analyse ni les constantes physiques de cet alcool; en outre, les caractères qu'ils ont assignés à son acétal triformique ne concordent pas du tout avec ceux que nous avons trouvés à partir de la *L*-idite cristallisée.

Nous avons utilisé la méthode de Fischer et Fay en la simplifiant. Lorsque le xylose est transformé en un mélange d'acides *L*-gulonique et *L*-idonique, au lieu de purifier ce dernier en passant par les sels de brucine, nous nous contentons de faire cristalliser la lactone gulonique; l'eau mère est ensuite traitée directement par l'amalgame de sodium.

Sans doute, dans ces conditions, la *L*-idite est accompagnée d'un peu de *L*-sorbité, mais cette dernière s'élimine déjà en partie quand on passe par l'acétal benzoïque; ce qui reste n'empêche pas la *L*-idite de cristalliser.

La cristallisation est facilement obtenue en introduisant dans la solution alcoolique sursaturée une amorce de sorbiérite. Il n'est nullement nécessaire, en effet, de posséder un cristal du corps

(1) LOBRY DE BRUYN et VAN ECKENSTEIN, *R. P.-B.*, t. 19, 1900.

gauche pour faire cesser la sursaturation; un cristal du corps droit suffit, et réciproquement. L'un de nous avait déjà signalé un fait analogue avec Maquenne à propos des deux érythrites actives (1); nous en avons retrouvé encore d'autres exemples dans les arabites, les sorbites et même les lactones manniques.

Préparation de la l-idite — 300 gr. de xylose cristallisé sont répartis par portions égales dans 12 matras; on ajoute dans chacun de ceux-ci 40 gr. d'eau, 15 gr. de solution d'acide cyanhydrique à 29 0/0, et une goutte d'ammoniaque; on refroidit les matras au début de la réaction, puis on les abandonne à eux-mêmes, à la température ordinaire, pendant une dizaine de jours. Après ce temps, la totalité du liquide, qui a pris une coloration brune, est réunie dans une capsule et chauffée au bain-marie, en agitant constamment, avec 300 gr. d'hydrate de baryte dissoute dans 3 litres d'eau.

Lorsque l'ammoniaque, qui a pris naissance aux dépens du nitrile, a complètement disparu, on sature exactement le liquide par l'acide sulfurique, on filtre, et on concentre dans le vide à consistance de sirop clair. Celui-ci est alors versé dans une capsule et chauffé au bain-marie jusqu'à commencement de cristallisation; on ajoute un volume d'alcool à 80° et on laisse refroidir.

Les cristaux de lactone gulonique sont essorés à la trompe et lavés, à plusieurs reprises, avec de l'alcool de concentration croissante. On obtient ainsi 130 gr. de cristaux; le liquide filtré est concentré de nouveau; il donne encore 57 gr. de lactone gulonique. Les eaux mères, concentrées à fond, laissent 158 gr. de sirop brun formé surtout d'acide l-idonique. Afin d'augmenter notre provision d'acide idonique, nous avons soumis la lactone gulonique à une isomérisation par la pyridine en suivant exactement les indications données par E. Fischer. Nous avons obtenu ainsi encore 126 gr. de sirop idonique et 77 gr. de lactone gulonique régénérée.

Le sirop d'acide idonique est dissous dans dix fois son poids d'eau froide et traité en 4 fois par l'amalgane de sodium pur en se servant d'un appareil à agitation mécanique. Pendant tout le temps de l'opération, on a soin de maintenir le liquide à la température de 20°. On ajoute l'amalgame de sodium par portions de 50 gr. et, avant chaque addition, on introduit dans le

(1) MAQUENNE et G. BERTRAND, Sur les érythrites actives (*C. R.* t. 132, p. 1419; 1901).

liquide juste assez d'acide sulfurique pour neutraliser la soude qui doit se produire.

Lorsque le pouvoir réducteur cesse d'augmenter, ce qui arrive lorsque l'on a employé environ 23 à 30 parties d'amalgame pour une d'acide idonique brut, on laisse la température du liquide remonter vers $+10^{\circ}$, et, ne maintenant plus la réaction que très faiblement acide, on continue à ajouter de l'amalgame jusqu'à transformation presque complète de l'idose.

On sépare alors le liquide du mercure, on neutralise exactement et on évapore la solution jusqu'à commencement de cristallisation. On ajoute 3 volumes d'alcool à 95° au liquide chaud et, après refroidissement, on essore le sulfate de sodium. Pour éviter les pertes, il est bon de redissoudre le sel dans l'eau et de le reprécipiter une seconde fois.

Les liquides séparés du sulfate de sodium sont concentrés dans le vide à consistance de sirop épais. On reprend celui-ci par 6 à 8 litres d'alcool absolu bouillant; après refroidissement, on filtre, et on concentre de nouveau dans le vide.

Le sirop est alors acétalisé. On le dissout à froid dans une partie d'acide sulfurique à 50 0/0 en volume, et on l'agite mécaniquement pendant une heure dans un flacon avec deux parties d'aldéhyde benzoïque. Le tout se prend en une masse solide; après 24 heures de repos, l'acétal devenu très dur est lavé à l'eau, puis à l'alcool, et enfin décomposé. Pour cela, on le chauffe, au bain-marie, avec de l'alcool à 95° contenant 2 0/0 d'acide sulfurique.

Lorsque la dissolution est complète, on chasse l'alcool et l'aldéhyde benzoïque par un courant de vapeur d'eau. On laisse refroidir, on lave à l'éther pour enlever l'acide benzoïque formé par oxydation au cours de l'expérience, puis on sature par le carbonate de baryum pour précipiter l'acide sulfurique; on filtre, et on concentre dans le vide jusqu'à consistance de sirop épais. Ce sirop, du poids de 35 gr. est parfaitement incolore; mais il n'est pas formé que de *l*-idite; il contient un peu de *l*-sorbite, une quantité notable de *l*-idonate de baryum, et enfin, une certaine quantité de lactone et d'acide idonique (1).

Pour isoler la *l*-idite, on fait bouillir le sirop avec 10 fois son poids d'alcool absolu, on laisse refroidir jusqu'à ce que le liquide

(1) La réduction par l'amalgame de sodium n'est jamais complète, il reste de l'acide *l*-idonique qui jouit de la propriété exceptionnelle de se combiner, comme les alcools plurivalents, à l'aldéhyde benzoïque. Cette propriété a déjà été signalée par L. de Bruyn et van Eckenstein (*loc. cit.*)

surnageant le précipité soit parfaitement limpide (environ 5 à 6 heures), on décante alors dans un bécherglass. Si, par suite du transvasement, le liquide se trouble un peu, il suffit de l'échauffer de quelques dixièmes de degré pour le rendre à nouveau limpide. On introduit maintenant dans ce liquide quelques cristaux d'idite, droite ou gauche, peu importe, d'après ce qui a été indiqué plus haut. Après 24 heures, tout ce qui était en sursaturation est cristallisé. On décante le liquide alcoolique avec lequel on fait un deuxième épuisement du sirop, on verse la nouvelle solution sursaturée et froide sur les cristaux et, ainsi de suite, jusqu'à ce que l'alcool ne dissolve plus rien. Les cristaux rapidement égouttés sont séchés sur l'acide sulfurique; le rendement est de 28 gr., soit près de 9,5 0/0 du poids de xylose dont on est parti. Une nouvelle cristallisation fournit, sans diminuer le rendement d'une façon appréciable, un produit tout à fait pur.

Propriétés physiques. — La *l*-idite ressemble en tout point à son antipode optique; elle est en cristaux transparents appartenant au système clinorhombique. Ces cristaux sont anhydres et fondent à $+ 73^{\circ}5$; il faut les conserver dans l'air sec; ils tombent facilement en déliquescence dès qu'une trace d'eau s'est condensée à leur surface. En solution à 10 0/0 dans l'eau, à la température de $+ 20^{\circ}$, $[\alpha_D] = + 3^{\circ}5$ (moyenne de deux déterminations, $+ 3^{\circ}43$ et $+ 3^{\circ}55$).

Composition — L'analyse élémentaire a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{14}O^6$.
Carbone 0/0	39.30	39.56
Hydrogène 0/0	7.90	7.69

Dérivé hexa-acétique. $[C^6H^8O^6(COCH^3)^6]$. — On le prépare comme celui de la sorbiérîte. Trois grammes de *l*-idite cristallisée ont fourni 4^{gr},7 de cet éther caractéristique.

La *l*-idite hexa-acétylée cristallise dans l'alcool en lamelles hexagonales fondant à $+ 121^{\circ}5$ et présentant, en solution 5 0/0 dans le chloroforme, un pouvoir rotatoire de $+ 25^{\circ}33$, à la température de $+ 20^{\circ}$.

L'analyse élémentaire a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{20}O^{12}$.
Carbone 0/0	49.69	49.76
Hydrogène 0/0	6.15	5.99

Acétal tribenzoïque. $C^6H^8O^6(C^6H^5CH)^3$. — Pour le préparer, nous avons dissous 1 gr. de *l*-idite cristallisée dans 3 gr. d'acide sulfurique à 500/0 en volume, en chauffant un peu. Dans le mélange refroidi, on a ajouté 3 gr. d'aldéhyde benzoïque. Après quelques secondes de vive agitation le tout s'est pris en masse solide. Après quelques heures de repos, on a lavé à l'eau, puis à l'alcool froid. L'acétal tout à fait blanc a été purifié par ébullition, à deux reprises différentes, avec 40 à 50 cc. d'alcool à 95°. Il est resté 2^{gr},1 de produit présentant la composition centésimale d'un acétal tribenzoïque.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone 0/0	72.26	72.64
Hydrogène.....	6.01	5.73

Il ne s'est pas fait, dans cette opération, d'acétal dibenzoïque en quantité appréciable. Les huit centigrammes de fines aiguilles qui se sont déposés par refroidissement de l'alcool, étaient constitués aussi, d'après leur point de fusion, par de l'acétal tribenzoïque.

Acétal triformique $C^6H^8O^6(CH^2)^3$. — Pour préparer cette combinaison, on introduit dans un tube, 2 gr. d'idite, 2,5 cc. de solution d'aldéhyde formique à 40 0/0 et 5 cc. d'acide chlorhydrique fumant. On scelle le tube et on chauffe une heure au bain-marie bouillant. La cristallisation commence après une dizaine de minutes; quand on laisse refroidir, le tout se prend en masse. On ouvre le tube avec précaution (à cause du chlorure de méthyle), on essore les cristaux à la trompe et on les lave avec de l'alcool; le liquide de lavage évaporé à sec fournit une nouvelle quantité de cristaux. Le rendement atteint 1^{gr},95.

L'acétal triformique forme de petites aiguilles blanches, brillantes, très légères, paraissant insolubles dans l'alcool, complètement insolubles en tout cas dans le chloroforme, contrairement à l'indication de Lobry de Bruyn et van Eckenstein; 20 cc. cubes de chloroforme dans lequel on avait agité de l'acétal en poudre fine, pendant 24 heures, à la température de $+ 10^\circ$ n'ont laissé, en effet, aucun résidu par évaporation, le pesée de la capsule ayant été faite au dixième de milligramme.

L'acétal triformique de la *l*-idite est légèrement soluble dans l'acide acétique pur qui convient le mieux pour le recristalliser. A la température ordinaire, il s'en dissout un peu moins de 0.10/0.

On a dissous en chauffant légèrement 0^{gr},05 de l'acétal dans 25 cc. d'acide acétique cristallisable. Par refroidissement on a vu

apparaître les premiers cristaux après quelques minutes. On a bouché le flacon et on l'a mis en agitation continue pendant une quinzaine d'heures. On a filtré alors, puis on a évaporé 20 cc. de la solution saturée à la température de $+27^{\circ}$. On a trouvé ainsi pour solubilité $0^{\text{sr}},0955$ 0/0.

En solution acétique (on a opéré sur la solution ci-dessus) l'acétal triformique de la *l*-idite présente un pouvoir rotatoire voisin de -35° . On a trouvé dans un tube de 50 cc., à la température de $+27^{\circ}$, une déviation de $-0^{\circ},10$ minutes. Lobry de Bruyn et van Eckenstein avaient indiqué pour leur solution chloroformique à 0,2 0/0 un pouvoir rotatoire de $+8^{\circ}$.

Lorsqu'on le chauffe sur le bloc Maquenne, l'acétal triformique se sublime déjà très nettement à partir de $+250^{\circ}$; les cristaux ne fondent guère que vers $300-305^{\circ}$; toutefois, ce point est assez difficile à déterminer parce que, à cette haute température, le corps se volatilise très rapidement et paraît même subir un commencement de décomposition. Lobry et Bruyn et van Eckenstein ont indiqué un point de fusion vers $+262^{\circ}$. Il est probable que les deux savants hollandais ont eu affaire à une impureté; ils n'ont d'ailleurs pas donné d'analyse élémentaire de leur préparation. Nous avons trouvé pour la nôtre:

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{\circ}\text{H}^{14}\text{O}^6$.
Carbone 0/0	49.38	49.54
Hydrogène 0/5.....	6.58	6.42

Nous décrirons prochainement les caractères de l'idite racémique.

N° 162. — Contributions à l'étude des réactions qui donnent naissance aux combinaisons organomagnésiennes (Suite);
par **M. A. REYCHLER.**

I. — Les composés organométalliques du type MR_2 peuvent-ils jouer le rôle d'excitateurs ?

M'étant adressé tout d'abord au *mercure-di-éthyle* et au *mercure di-phényle*, j'ai recueilli des indications négatives. Ces substances ne déterminent pas l'attaque du magnésium par le bromobenzène et accélèrent à peine (?) l'attaque par le bromure d'éthyle (1).

(1) Conditions des expériences : $0^{\text{sr}},23$ de magnésium, 4 cc. d'éther, 3 à 6 gouttes de mercure-di-éthyle (ou $0^{\text{sr}},1$ de mercure-di-phényle), et $1^{\text{sr}},6$ de bromobenzène (ou $1^{\text{sr}},1$ de bromure d'éthyle).

Le *zinc-di-éthyle*, au contraire, m'a donné une réponse nettement affirmative ; et ce fait est d'autant plus important que dans la classification des éléments le zinc figure à juste titre comme un proche parent du magnésium.

Pour faciliter les essais, je me suis fabriqué une série de très fines pipettes, pouvant contenir 0,3 ; 0,61 ; 0,83 ; 1,14 ; et 1,95 gr. d'eau, et mesurant très approximativement 0,3 ; 0,61 etc. cc.

Ayant préparé ensuite une solution de 1 gr. de zinc-éthyle dans 50 cc. d'éther sec, et une série de tubes renfermant chacun 0^{gr},25 de magnésium, 4 cc. d'éther et 1^{gr},6 de bromobenzène, j'ai essayé l'amorçage des réactions par des quantités de la solution de zinc-éthyle mesurées à l'aide des pipettes.

Or, voici les constatations que j'ai pu faire.

1° *La solution de zinc-éthyle étant toute fraîche* : 0^{cc},3 déterminent un trouble immédiat, qui bientôt devient floconneux et se dépose. La réaction productrice de C^6H^5MgBr se manifeste au bout de 15 minutes. 0^{cc},61, production rapide d'un trouble laiteux, réaction vive après 7 minutes. 0^{cc},83, trouble laiteux, réaction après 6 3/4 minutes. 1^{cc},14, production lente d'un trouble laiteux, réaction après 12 minutes. 1^{cc},95, lente opalescence, réaction après 45 à 50 minutes.

2° et 3° *La solution de zinc-éthyle étant vieillie respectivement de 4 ou de 6 heures*, les temps nécessaires aux amorçages ont été de : 2° ?, 7, 7 1/2, 11 1/2, 55 minutes ; 3° ?, 6 1/2, 7, 12 minutes (1).

Les proportions des substances réagissantes sont indiquées d'une manière très expressive par le tableau suivant (2).

Ether.	C^6H^5Br .	$Zn(C^2H^5)_2$.	Amorçage en :
835 mol.	210 mol.	1 mol.	15 minutes.
450 —	100 —	1 —	7 —
350 —	75 —	1 —	6 3/4 —
270 —	55 —	1 —	12 —
185 —	32 —	1 —	50 —

(Température : 21 à 23°).

Ces premiers essais ont été confirmés par d'autres expériences faites avec une solution de 1^{gr},3 de zinc-éthyle dans 50 cc. d'éther.

(1) Le signe ? dit qu'il n'y a pas eu d'amorçage. Pour la série 3° on n'a utilisé que les quatre premières pipettes.

(2) Pour ce tableau, comme pour d'autres qui suivront, on s'est permis d'arrondir certains chiffres.

De l'ensemble des constatations, il résulte que le zinc-éthyle paraît être un excitateur très efficace; surtout lorsqu'il intervient dans la composition d'un système par 1 molécule pour 75 à 100 molécules de bromobenzène.

II. — Antagonisme du chloroforme et du zinc-éthyle.

Première série d'expériences. — Réactif amorceur (frais) : 50 cc. d'éther, 1^{gr},3 de zinc-éthyle et 1^{gr},3 de chloroforme.

Systèmes à amorcer : 0^{gr},25 de magnésium, 3 cc. d'éther et 1^{gr},6 de bromobenzène.

Les volumes de réactif amorceur employés ayant été respectivement de 0,3; 0,61 et 0,83 cc., aucune réaction ne s'est manifestée en 24 heures. De sorte que nous pouvons conclure :

Mol. d'éther.	Mol. C ⁶ H ⁵ Br.	Mol. Zn(C ² H ⁵) ² .	Mol. CHCl ³ .	
500	160	1	1	} Pas d'amorçage.
270	80	1	1	
210	60	1	1	

Deuxième série. — Réactif amorceur (frais) : 50 cc. d'éther, 1^{gr},08 de zinc-éthyle, 0^{gr},22 de chloroforme.

Systèmes à amorcer : comme ci-dessus.

Quantités d'amorceur employées : 0,3; 0,61; 0,83 et 1cc,14.

Résultats constatés :

Mol. d'éther.	Mol. C ⁶ H ⁵ Br.	Mol. ZnC ⁴ H ¹⁰ .	Mol. CHCl ³ .	
600	200	1	0,2	Pas d'amorçage.
310	90	1	0,2	Réaction après 13 minutes.
240	66	1	0,2	— 21 --
190	50	1	0,2	— 63 —

La comparaison de ces résultats avec ceux qui se trouvent consignés sous le titre précédent démontre que le chloroforme exerce une influence retardatrice, éventuellement même une action paralysante.

III. — L'iodure de magnésium comme amorceur.

Ehrhlic et Sachs (1) rapportent que le magnésium préalablement attaqué par une solution éthérée de bromure d'éthyle (2) devient capable de réagir sur la p. bromodiméthylaniline en formant le composé (CH³)²N-C⁶H⁴-MgBr. Ils attribuent le phénomène à une sorte de décapage subi par le métal « activé ».

(1) *D. ch. G.*, t. 36, p. 4296.

(2) Et plus ou moins enduit des produits de la réaction !

Pour faire agir le magnésium sur des anilines (et des diméthylanilines) iodées, Baeyer (1) chauffe le métal à haute température avec la moitié de son poids d'iode, et introduit prudemment le produit sec ainsi obtenu dans une solution étherée de la base mise en expérience.

Il pense que l'amorçage des transpositions pourrait bien être le résultat de l'échauffement local dû à l'action de l'iodure de magnésium sur l'éther, et d'une sorte de désagrégation superficielle qui affecterait le métal au moment même de la réaction.

De mon côté, j'ai modifié le procédé Baeyer et constaté que l'on obtient un excellent amorceur liquide en opérant de la manière suivante.

Dans un appareil à reflux on introduit 2 gr. de magnésium, 20 gr. d'éther et 2 gr. d'iode. L'attaque du métal commence aussitôt et l'échauffement spontané de la masse détermine l'ébullition de l'éther. La disparition de l'iode est rapide et, pourvu que l'on agite convenablement le système, la phase liquide pâlit promptement et finit par devenir tout à fait incolore.

La solution d'iodure de magnésium ainsi produite ne conduit que très faiblement le courant électrique (2).

Elle est très sujette à jaunir au contact de l'air, et ne supporte pas non plus d'être soumise à l'influence d'un courant persistant d'hydrogène ou de quelque autre gaz inerte, car l'entraînement inévitable d'une partie du dissolvant détermine du refroidissement, et provoque la cristallisation d'un étherate d'iodure de magnésium déjà étudié par Tissier et Grignard, Zelinsky et Menschutkin (3).

Au point de vue de la question qui nous intéresse en ce moment, l'étude séparée des deux phases du système nous fournit des indications très importantes :

1° *La solution*, détient le monopole de l'activité catalytique. — Dans des tubes, renfermant chacun 0^{gr},25 de magnésium, 3 cc. d'éther et 1^{gr},6 de bromobenzène, j'ai introduit par de soigneuses décantations 15 gouttes, 20 gouttes, et 1 à 1/2 cc. de la solution

(1) *D. ch. G.*, t. 38, p. 2759. — Baeyer constate que le magnésium modifié d'après son procédé ou d'après le procédé d'Erlich et Sachs, peut être « désactivé » par des lavages à l'éther.

(2) Conductivité spécifique à 22° : 0,000013. Conductivité équivalente environ 0,025.

(3) TISSIER et GRIGNARD, *C. R.* t. 132. — ZELINSKY, *Chem. centralbl.*, 1903; t. 2, p. 277. — MENSCHUTKIN, *Chem. centralbl.*, 1903, t. 2, p. 1237; et 1903, t. 1, p. 334, 335, 646, 647, 1868, 1869.

magnésienne, et j'ai vu les amorçages produire leur effet au bout de 6, 5 et 3 minutes (N.B. 20 de nos gouttes pèsent 0^{gr},35).

2° *Le magnésium résiduel*, recueilli sur de l'amianté au fond d'un entonnoir tubulaire, et lavé une quinzaine de fois à l'éther sec, ne diffère pas du magnésium ordinaire. Il n'agit pas sur une solution étherée de bromobenzène et n'est que péniblement attaqué par l'eau.

D'où il résulte que le magnésium, traité de la manière décrite, n'est pas le moins du monde « activé » mais que *la solution magnésienne est éminemment activante* (1).

Appendice. — Pour évaluer de plus près l'activité catalytique de l'iodure de magnésium, j'ai fait une série d'essais dont voici le rapide compte rendu. Les systèmes à amorcer et le liquide amorceur étaient de la même composition que ci-dessus, mais le quantum de ce dernier fut mesuré à l'aide d'un compte-gouttes pharmaceutique (brevet T. K.) : 40 gouttes pesaient 0^{gr},5 de sorte qu'une goutte représentait 0^{gr},01127 d'éther et 0^{gr},00123 d'iodure.

Quantités d'amorceur.	Ether.	C ⁶ H ⁵ Br.	MgI ² .	Effets accessoires.	Amorçage en :
	mol.	mol.	mol.		minutes.
1 goutte.	"	"	"	Jaunissement très faible.	?
2 gouttes.	3,300	1,160	1	Jaunissement faible, trouble rap.	13 (1)
3 —	2,180	770	1	— — —	3,5
5 —	1,310	460	1	Jaunissement, trouble.	5,5 à 6
10 —	680	230	1	— — — trouble lent.	9 à 9,5
20 —	350	115	1	— — —	12 à 13,5
30 —	250	77	1	Jaunissement lent, —	7,5 à 8
40 —	190	58	1	— — — tr. très lent.	6,5 à 7,5
(V. titre IV).	265	80	1	»	5 minutes.
Id.	35	8	1	»	1 minute.

(Température : 22°).

(1) Effet assez aléatoire, dépendant beaucoup de la qualité et de la siccité des substances employées.

En ce tableau l'activité catalytique de l'iodure de magnésium nous apparaît extrêmement puissante. — *La rapidité de l'amorçage* est déjà grande lorsque le sel magnésien n'est encore repré-

(1) Il ne serait pas inutile d'examiner si la limaille de magnésium, dans son état ordinaire, n'est pas enrobée d'une mince pellicule d'hydroxyde, pellicule qui se dissoudrait par notre traitement à l'iode, et se reconstituerait presque instantanément au contact de l'air ou même sous l'influence de la moindre trace d'humidité renfermée dans l'éther de lavage. Si la supposition se vérifiait, il y aurait lieu de parler d'une activation du métal.

senté que par une molécule dans un ensemble d'environ trois mille (éther + bromobenzène). Elle diminue ensuite à mesure que la concentration du catalyseur augmente ; mais varie bientôt en sens contraire et redevient plus forte que jamais dès que l'iodure agit par doses relativement massives. L'interprétation de cette périodicité sera certes très difficile.

IV. — Antagonisme entre le chloroforme et l'iodure de magnésium.

Par 2 gr. de magnésium, 20 gr. d'éther et 2 gr. d'iode, on prépare une solution d'iodure (pesant 22^{gr},19 et renfermant 2^{gr},19 de sel de magnésium), à laquelle on ajoute ultérieurement *P* grammes de chloroforme. Et pour étudier l'activité amorçante de ce mélange on fait deux genres d'essais,

1° Dans un tube, on dispose 0^{gr},25 de magnésium, 3 cc. d'éther et 1^{gr},6 de bromobenzène, et on y décante, autant que possible sous le couvert d'une atmosphère d'hydrogène 20 gouttes (pesant 0^{gr},35) de la solution magnésienne. On observe ensuite *le temps T*, nécessaire à l'amorçage.

2° Dans un deuxième tube on verse environ 4,5 cc. du système amorceur (métal + solution), on ajoute 1^{gr},6 de bromobenzène, et on observe *le temps T'* qui s'écoule avant la production des premiers bouillonnements de l'éther.

J'ai obtenu de cette manière les renseignements suivants :

Nos	Poids P (du chloroforme).	Temps T (premier tube).	Temps T' (deuxième tube).
1	1 gramme.	?	?
2	0,5 —	?	?
3	0,37 —	23 minutes.	?
»	0,37 —	27 —	?
4	0,26 —	13 —	?
»	0,25 —	14 —	?
5	0,15 —	9 —	?
»	0,15 —	10 —	?
6	0,04 — (1)	5 1/2 —	6 à 8 minutes. (4)
»	0,04 —	6 —	6 à 9 —
7	0 —	4 —	1 minute.
»	0 —	6 —	1 —

(Température : environ 20°).

(1) Deux gouttes.
 (2) Le signe ? indique l'absence d'amorçage : pas de réaction au bout de plusieurs heures.
 (3) Pas d'action vive (mais il y a action lente).
 (4) La réaction ne s'avive que lentement.

En une représentation graphique, portant les poids P sur l'abscisse et les temps T sur l'ordonnée, on obtient une courbe continue, dont la direction fait comprendre l'action paralysante des fortes doses de chloroforme. Les poids P et les temps T' donnent le commencement d'une autre courbe, qui coupe la première.

Pour le tableau ci-dessous les proportions des substances réagissantes ont été calculées en fonction des poids moléculaires.

N ^{os}	Ether.	C ⁶ H ⁵ Br.	MgI ² .	CHCl ³ .	Temps T.	Temps T'.
1	265 mol.	80 mol.	1 mol.	1,02 mol.	?	»
2	265 —	80 —	1 —	0,52 —	?	»
3	265 —	80 —	1 —	0,39 —	25 minutes.	»
4	265 —	80 —	1 —	0,26 —	15 —	»
5	265 —	80 —	1 —	0,16 —	10 —	»
6	265 —	80 —	1 —	0,04 —	6 —	»
»	35 —	8 —	1 —	0,04 —	»	8 minutes.
7	265 —	80 —	1 —	0 —	5 —	»
»	35 —	8 —	1 —	0 —	»	1 minute.

Appendice. — Pour varier les conditions expérimentales et surtout pour éprouver la sensibilité des petites doses d'iode de magnésium, j'ai préparé :

1^o Une solution de 0^{gr},5 de chloroforme dans 10 gr. d'éther. Cent gouttes de cette solution, comptées à l'aide d'un appareil spécial, pesaient 0^{gr},92 ; de sorte que chaque goutte valait 0^{gr}.00044 de chloroforme et 0^{gr}.00876 d'éther.

2^o Une solution de 2^{gr},19 d'iode de magnésium (par 2 gr. d'iode) dans 20 gr. d'éther. Quarante gouttes pesaient très approximativement 0^{gr},5 ; de sorte que, chaque goutte valait 0^{gr},00123 de sel magnésien et 0^{gr},01127 d'éther.

3^o Une série de systèmes à amorcer : 0^{gr},25 de magnésium. 3 cc. d'éther et 1^{gr},6 de bromobenzène.

Dans chacun de ces derniers, j'ai introduit C gouttes de la solution de chloroforme et I gouttes de la solution d'iode, et, après avoir bien agité l'ensemble, j'ai observé le temps nécessaire à l'amorçage.

Le tableau suivant indique les quantités relatives des substances employées, et rend compte des résultats obtenus.

C. (Chloro- forme).	I. (Iodure).	Ether.	C ⁶ H ⁵ Br.	CHCl ³ .	MgI ² .	Amorçage en :
19 gouttes.	10 gouttes.	730 mol.	230 mol.	1,6 mol.	1 mol.	?
12 —	10 —	710 —	230 —	1 —	1 —	137 min.
6 —	10 —	695 —	230 —	0,5 —	1 —	16,5 à 19
4 —	10 —	690 —	230 —	0,34 —	1 —	15 à 16
2 —	10 —	685 —	230 —	0,17 —	1 —	8 à 9
13 —	5 —	1,396 —	465 —	2,2 —	1 —	62 à 66 (1)
9 —	5 —	1,373 —	465 —	1,5 —	1 —	14 à 17
6 —	5 —	1,335 —	465 —	1 —	1 —	12 à 13
3 —	5 —	1,335 —	465 —	0,5 —	1 —	8 à 9
2 —	5 —	1,330 —	465 —	0,34 —	1 —	6
1 —	5 —	1,330 —	465 —	0,17 —	1 —	5
18 —	3 —	2,330 —	767 —	4,96 —	1 —	?
12 —	3 —	2,280 —	767 —	3,31 —	1 —	34 à 38
9 —	3 —	2,250 —	767 —	2,48 —	1 —	14 à 13
6 —	3 —	2,220 —	767 —	1,66 —	1 —	10
3 —	3 —	2,195 —	767 —	0,83 —	1 —	7
2 —	3 —	2,190 —	767 —	0,55 —	1 —	6,5

(Température : 21 à 23°).

(1) L'action se développe péniblement.

Il semble résulter de l'inspection des deux derniers tableaux que les petites doses de sel magnésien (surtout la dose optima) sont relativement peu sensibles à l'influence retardatrice du chloroforme ; et que l'action paralysante de ce dernier se manifeste dès que le nombre des molécules CHCl³ atteint les 15 à 17 dix-millièmes du nombre total des molécules présentes.

V.— *Essais complémentaires et conclusions.*

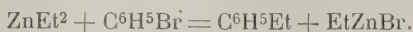
1° L'iodure de magnésium (le métal activé de Baeyer, notre solution du titre III) nous représente incontestablement un amorceur très efficace, très sensible aussi à l'antagonisme du chloroforme (1).

2° Des substances telles que CH³MgI, C²H⁵MgBr, C⁶H⁵MgBr, etc., sont après tout des demi-halogénures et sans doute très aptes à déterminer l'action du bromobenzène sur le magnésium. Mais ces organomagnésiens sont probablement tout aussi sujets que l'iodure de magnésium lui-même à devenir inopérants en présence de chloroforme ; de sorte que les résultats négatifs de certaines expériences antérieures (voir le mémoire précédent, titre I, 4°) n'ont plus lieu de nous étonner et n'entraînent pas la conclusion que nous avons cru devoir en tirer.

(1) Du tétrachlorure de carbone, de l'anhydride carbonique, etc.

Les quantités de chloroforme employées lors de ces expériences étaient bien suffisantes pour désamorcer les systèmes considérés et assurer l'inertie des doses finales de bromobenzène.

3° Quant au zinc-éthylé (et au magnésium-éthylé) j'estime que son pouvoir catalytique n'est que d'ordre secondaire et repose sur la réalisation préalable de l'une ou de l'autre des transpositions :



Ayant laissé réagir cinquante minutes 25 gr. d'éther, 12^{gr},5 de bromobenzène et 0^{gr},64 de zinc-éthylé, j'ai obtenu par addition d'alcool aqueux et d'acide nitrique très étendu, une couche aqueuse dont l'analyse annonçait que le zinc était passé pour 0,85 0/0 à l'état de bromure. Par 30 gr. d'éther, 15 gr. de bromobenzène et 0^{gr},16 de zinc-éthylé, réagissant pendant vingt minutes, la bromuration du métal se fit à raison de 4.5 0/0. Par 25 gr. d'éther, 12 gr. de bromobenzène et 0^{gr},37 de zinc-éthylé, réagissant pendant vingt minutes (cette fois au contact de limaille de magnésium), la réaction se fit jusqu'à concurrence de 3,2 0/0. De sorte que si nous exprimons les quantités relatives des substances en fonction des poids moléculaires, nous obtenons les chiffres de ce tableau.

N ^{os}	Ether.	C ⁶ H ⁵ Br.	ZnC ⁴ H ¹⁰ .	ZnBr ² formé	ou EtZnBr.
1	63 mol.	45 mol.	4 mol.	0,0083 mol.	0,017 mol.
2	310 —	73 —	1 —	0,0450 —	0,090 —
	3,440 —	810 —	11 —	»	1,000 —
3	110 —	25 —	1 —	0,0320 —	0,064 —

Les essais les plus délicats du titre III réalisent des conditions comparables à celles de l'expérience n° 2 actuelle ; et, comme ces essais ont été suivis d'amorçage, il devient très probable que l'hypothèse émise au sujet du caractère indirect de l'activité du zinc-éthylé correspond à la réalité.

4° L'ensemble de ces idées théoriques rend parfaitement compte de l'allure, d'abord modérée mais bientôt très vive, des réactions qui donnent naissance aux combinaisons organomagnésiennes. L'augmentation de la rapidité des transpositions correspond à la présence de quantités croissantes d'agents excitateurs (RMgHlg).

5° Il ne paraît guère possible d'interpréter, d'après des réactions hypothétiques traduites en équations chimiques, le *modus agendi*, des substances excitatrices et celui de leurs antagonistes. Tout ce

que l'on peut dire, c'est que l'éther tenant en dissolution certains composés salins de magnésium (ou de zinc) est un véhicule éminemment favorable à l'attaque du magnésium métallique par des halogénures de radicaux alcooliques. Les composés salins dissous augmentent-ils tout simplement l'intimité du contact entre le métal et la liqueur baignante, ou interviennent-ils de quelque autre manière ? C'est que la chimie et la physicochimie devront tâcher de nous apprendre.

N° 163. — Sur la considération des cycles de réactions pour déterminer les isomérisations ; par M. M. DELACRE.

Le principe du déplacement d'un résidu sans modification d'une molécule à une autre, ou de l'inaltérabilité de l'édifice moléculaire dans la suite des réactions d'un même composé organique, a rencontré en pratique bien des difficultés depuis que la théorie de la valence a prévalu.

On a expliqué et quelquefois éludé ces difficultés en admettant la notion de la transposition moléculaire. La transformation de l'édifice prévu en un autre était attribuée à une prédominance de stabilité du second sur le premier ; on envisageait le plus souvent la structure, (j'allais dire l'architecture) du squelette carboné pour se faire une idée de sa solidité. Il semble que, si on entend ainsi la transposition moléculaire, elle doit être considérée, par sa définition même, comme irréversible.

De ce phénomène ainsi compris, on peut citer une multitude d'exemples qui paraissent confirmer le sens qu'on lui a attribué. Si, par exemple, on transforme par l'action de la chaleur $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ en $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{Na} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, il semble inutile de chercher à réaliser la réaction inverse dans des conditions qui prouveraient la réversibilité du phénomène, et tout porte à croire que la notion de la transposition moléculaire est parfaitement applicable ici.

On sait que les transpositions moléculaires sont très souvent attribuées à des causes que l'on pourrait appeler extérieures et que les alcalis sont fréquemment accusés de les provoquer.

Mon attention a été spécialement appelée sur ces phénomènes au cours de mes travaux sur la synthèse graduelle de la chaîne benzénique. La dypnone $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}$, produit de condensation de l'acétophénone $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}$, se polymérise en un produit cristallisé bien défini, la dypnopinacone $\text{C}^{32}\text{H}^{28}\text{O}^2$. Or, celui-ci traité par de l'alcool contenant 1/10.000 de potasse, s'isomérisé en partie en homo-

dypnopinacone $C^{32}H^{28}O^2$, dont on peut aisément séparer les cristaux de ceux de dypnopinacone non transformée. Le nouvel isomère séparé soigneusement et purifié, si on le traite par la même solution de potasse, mais à 1/5.000, revient à la dypnopinacone dont il dérive (1).

Ce phénomène curieux m'a fait attribuer dans mes recherches une grande importance à la réversibilité dans l'action d'un même réactif; je me suis efforcé de distinguer, dans tout ce que l'on englobe sous la rubrique « transposition moléculaire », entre les transpositions moléculaires proprement dites, et les phénomènes qui dépendent d'un équilibre.

Pratiquement, il y aurait donc l'isomérisation non réversible (où le phénomène d'équilibre n'est pas sensible) qui serait la transposition moléculaire vraie, et l'isomérisation réversible où un phénomène d'équilibre se manifeste.

Il me semblait que l'exemple de l'homodypnopicanone était bien celui d'un équilibre.

Ces phénomènes d'isomérisation réversible ne sont-ils pas simplement ceux qu'on a considérés comme dépendant de la tautométrie, mot créé pour dénommer une série de faits importants, mais sur le sens précis desquels les chimistes ne semblent nullement d'accord? Pour ne citer que l'exemple de l'éther acétylacétique, la question ne se pose-t-elle pas précisément de savoir si ce corps est réellement le siège d'un équilibre entre les formules énolique et cétonique, ou bien si ce sont les alcalis qui provoquent l'énolisation? Quoiqu'il en soit, les avis des chimistes sont encore bien divisés sur ce point, mais il semble certain que, s'il s'était agi d'une transposition moléculaire pure et simple, l'étude de ce chapitre ne serait pas entourée de tant de difficultés.

Du reste, dans ce cas de l'éther acétylacétique, l'isomérisation est superficielle, il s'agit d'un simple déplacement d'hydrogène qui n'entraîne aucune modification dans l'édifice carboné. C'est peut-être la simplicité du phénomène qui en rend l'étude si particulièrement délicate.

Parmi les autres exemples de cette isomérisation mal accusée que nous considérons plus haut, d'une manière encore toute gratuite, comme réversible, il y aurait peut-être à signaler la pinacone que l'on a généralement envisagée jusqu'aujourd'hui comme $(CH^3)^3.C.CO.CH^3$, résultat de la « transposition moléculaire » de

(1) *Bull. acad. Belgique*, 3^e série, 1896, t. 32, p. 448.

l'oxyde de tétraméthyl-éthylène $(\text{CH}^3)^2.\text{C} - \text{C}(\text{CH}^3)^2$. Mais ici, con-



trairement à ce qui se passe pour l'éther acétylacétique, le phénomène d'isomérisation atteint l'édifice moléculaire tout entier, et cette particularité facilite singulièrement son étude.

Au cours de recherches longues exécutées dans cette série, et après avoir constaté des isomérisations contradictoires qu'il était impossible d'attribuer à des causes extérieures, j'ai été amené à rechercher si la pinacoline peut réellement être représentée par une seule formule ou doit l'être par deux.

Mes tentatives en vue de donner à cette question une solution nécessaire sont restées jusqu'aujourd'hui sans succès immédiat, mais il n'est pas sans intérêt que je fasse valoir une conséquence générale de mes travaux sur la matière.

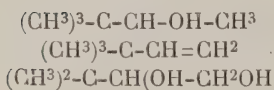
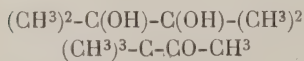
Au début de mes recherches sur les isomérisations de la pinacoline, j'ai émis des considérations de cycles qu'il me paraît opportun de rappeler ici.

M. Couturier avait étudié l'action de KOH sur le bromure de l'alcool pinacolique $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{Br}$ et avait isolé deux carbures C^6H^{12} dont l'un était le tétraméthyl-éthylène et dont l'autre était considéré par lui comme dissymétrique. M. Couturier regardait le tétraméthyl-éthylène comme un produit anormal de la réaction, et l'attribuait à une isomérisation par la potasse.

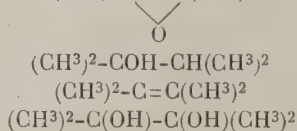
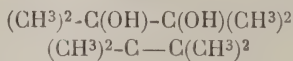
Ayant à discuter cette déduction, j'ai fait valoir contre elle une considération de cycle : puisque du tétraméthyl-éthylène, on pouvait revenir normalement à la pinacone, puis passer de là à la pinacoline et à l'alcool pinacolique, il me semblait logique d'admettre que la transposition de l'alcool au tétraméthyl-éthylène invoquée par M. Couturier, n'existait pas, et que partant l'alcool devait être symétrique.

J'ai représenté (1) comme suit, à cette époque, les deux cycles de réactions entre lesquels le choix me semblait devoir être arrêté :

I.



II.



(1) *C. R.*, 1896, t. 123, p. 245.

Toute la vraisemblance me semblait être du côté du cycle II et j'adoptai la constitution symétrique de l'alcool. Celle-ci me parut remarquablement confirmée, lorsque je constatai que les deux carbures hexyléniques isolés par M. Couturier, sont tous deux symétriques, puisqu'il ne m'était pas possible de mettre en évidence le caractère dissymétrique de l'alcool pinacolique, enfin que les chlorure et bromure de l'alcool pinacolique sont rigoureusement identiques aux produits d'addition de HCl et HBr au tétraméthyl-éthylène.

J'ai dit (1) comment des recherches ultérieures m'ont amené à attribuer à l'alcool pinacolique, la formule dissymétrique, malgré les données de l'analyse. Cette conclusion entraîne des conséquences qui me paraissent d'une certaine importance pour l'étude de l'isomérisation.

En effet, s'il est vrai que la pinacoline doit être représentée par une seule formule, nous pouvons considérer comme parfaitement établi le cycle suivant :

III.

	Rendement.
$(\text{CH}_3)_2\text{-COH-COH-}(\text{CH}_3)_2$	25 %
$(\text{CH}_3)_3\text{-C-CO-CH}_3$	
$(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH-OH-CH}_3$	90
$(\text{CH}_3)_2\text{-C=C(CH}_3)_2$	100
$(\text{CH}_3)_2\text{-C(OH)-C(OH)(CH}_3)_2$	?

et, dans cette hypothèse, *un cycle de réaction bien défini pourrait renfermer deux « transpositions moléculaires » inverses.*

Je signalerai encore dans la même série un autre cycle qui n'est pas moins intéressant :

IV

	Rendement.
$(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH=CH}_2$	plus de 95 % ?
$(\text{CH}_3)_2\text{-C=C(CH}_3)_2$	
$(\text{CH}_3)_2\text{-CBr-CBr} \cdot (\text{CH}_3)_2$	?
$(\text{CH}_3)_3\text{-C-CO-CH}_3$	50
$(\text{CH}_3)_3\text{-C-CCl=CH}_2$	100
$(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH=CH}_2$	100

(1) *Bull. Soc. Chim.*, août 1906.

Chacun des deux cycles III et IV comporte deux isomérisations inverses. Le second est peut-être plus significatif; en effet, tandis que la constitution de l'alcool pinacolique dans III s'appuie sur une raison de classification et se trouve contredite jusqu'aujourd'hui par l'analyse, au contraire dans IV, la transformation du pseudo-butyléthylène en tétraméthyl-éthylène est basée tant sur des raisons de classification que sur l'étude analytique quantitative de ces deux carbures (1).

L'isomérisation dissymétrique admise par la généralité depuis environ 30 ans, se trouve donc contrebalancée, en tant que phénomène intéressant le squelette carboné, par l'isomérisation inverse qui prend l'importance d'une réaction quantitative.

Les deux cycles que je viens de signaler renferment tous deux la pinacoline. L'anomalie apparente de ces cycles à isomérisations inverses n'est-elle pas due à la constitution particulière de ce corps? C'est là précisément l'objet de mes recherches. Je tiens cependant à faire observer qu'il faut se garder de confondre ici structure et réaction; c'est la structure seule qui est réversible; quant aux cycles que j'ai indiqués, ils sont peut-être simplement renversables et il est encore possible que les constitutions que nous y avons adoptées n'entraînent pas une réversibilité de réaction.

Mais à côté de ces considérations théoriques, si délicates, il y a une conclusion pratique qui me semble résulter incontestablement des faits que je viens de rappeler.

On admet généralement qu'une réaction se fait sans « transposition moléculaire » lorsque, par une transformation nouvelle, on peut revenir soit au produit primitif, soit à un corps présentant la même structure que lui. Et cependant, pour prendre un des exemples les plus simples, et pousser à l'extrême les conséquences qui paraissent résulter des faits que j'ai exposés, on voit que, si on admettait que l'iodeure isopropylique représente la constitution de l'alcool dont il dérive *parce qu'il* est susceptible de le régénérer par hydrolyse, cette argumentation pourrait être absolument fausse. En effet, la suite des réactions pourrait comporter, comme dans les cycles III et IV, deux isomérisations inverses.

L'importance de l'étude quantitative des réactions ressort à l'évidence de ces considérations, encore qu'elle puisse être dans certains cas parfaitement insuffisante pour déterminer l'existence des isomérisations.

(1) *Recherches sur la notion de l'individualité chimique à propos de la pinacoline*, 3^e part., chap. VII, et Exp. 139 à 154, 158, 159, 174, Bruxelles, 1905.

N° 164. — Sur l'acétate de l'alcool pinacolique de Friedel;
par M. M. DELACRE.

Au cours de ses travaux sur la pinacone et ses dérivés, Friedel a décrit l'alcool de la pinacoline, le considérant comme un alcool tertiaire « tant à cause de ses propriétés que de son mode de formation. »

D'après Friedel, « cet alcool se transforme facilement en iodure par l'action de l'iode et du phosphore, ou par celle de l'acide iodhydrique lorsqu'on le sature de ce gaz et qu'on chauffe à 100° pour activer la réaction qui commence déjà à froid... Cet iodure se transforme aisément en un hérylène qui régénère par HI un iodure qui paraît identique à l'iodure primitif. » (1)

D'après les mêmes travaux, l'iodure de l'alcool pinacolique, traité par l'acétate d'argent en suspension dans l'éther, donne, à côté d'une grande quantité de carbure éthylnique, une petite proportion d'acétate.

M. Henry (2) a confirmé la formation d'un acétate, qu'il considérait comme identique à celui de Friedel, en faisant agir simplement le chlorure d'acétyle sur l'alcool de la pinacoline.

J'ai ensuite constaté (3) que l'acétate obtenu de cette manière correspond bien à l'alcool de la pinacoline, car il régénère ce dernier par l'action de la potasse. On savait d'autre part par une longue étude que j'ai faite de la question (4) que les bromure et chlorure de l'alcool de la pinacoline sont identiques aux chlorhydrine et bromhydrine du tétraméthyl-éthylène.

Cependant, pour les raisons que j'ai invoquées récemment (5), les chlorure et bromure de l'alcool pinacolique ne seraient pas des produits normaux. et il y a tout lieu de croire que l'alcool doit être représenté par la formule dissymétrique $(CH^3)^3-C-CH(OH)-CH^3$.

Dans ces conditions, il y avait un certain intérêt à répéter les expériences de Friedel, soit que l'isomérisation de l'alcool s'y montre complète avec l'acide iodhydrique, soit que (alternative plus inattendue) il s'y manifeste une isomérisation inverse notable du tétraméthyl-éthylène en type dissymétrique.

(1) C. FRIEDEL, *Dict. de chimie de Würtz*, t. 2, p. 1025.

(2) *Bull. acad. Belgique (sciences)*, 1905 p. 537.

(3) *Ibid.*, 1906, p. 134.

(4) LAMERTIN, *Recherches sur la notion de l'individualité chimique à propos de la pinacoline*, Bruxelles, 1905.

(5) *Bull. Soc. chim.* t. xxxv, p. 811.

Le tétraméthyl-éthylène saturé d'acide iodhydrique par agitation avec une solution concentrée de ce gaz, a donné un iodure qui, chauffé au bain-marie avec l'acétate d'argent, puis distillé à sec au bain d'huile a donné exclusivement (1) du tétraméthyl-éthylène. En opérant sur 40 gr. de carbure, je n'ai pu isoler d'acétate.

L'iodure, obtenu en chauffant l'alcool avec une solution aqueuse d'acide pendant un jour à 100°, a été soumis au même traitement par l'acétate d'argent. En partant de 20 gr. d'alcool, je n'ai pu isoler la moindre gouttelette d'éther acétique.

Dans les conditions où j'ai opéré, il y a donc identité, comme le dit Friedel, mais la formation de l'acétate ne se réalise pas.

Si la production d'acétate au moyen de l'iodure venait à se confirmer par des essais ultérieurs, il y aurait lieu de croire simplement que, dans les conditions où j'ai opéré, conditions sensiblement différentes de celles qu'à suivies Friedel, j'ai provoqué l'isomérisation complète de :



J'ai cru utile de prendre date pour la constatation du fait qui précède. En poursuivant l'étude, il est possible que je sois conduit à établir l'existence des éthers haloïdes normaux de l'alcool pinacologique, produits qui n'existent jusqu'aujourd'hui que par cette simple observation de Friedel et par quelques faits encore peu précis concernant l'action de HI sur $(\text{CH}^3)^3\text{-C-CH=CH}^2$. En suivant cette trace, je pourrai peut-être découvrir la cause de leur *complète* isomérisation, fait que j'ai établi par mes travaux antérieurs.

**N° 165. — Sur quelques dérivés d'amylobenzène tertiaire ;
par M^{lle} Ellen GLEDITSCH.**

Sur la proposition de M. Boedtker, j'ai fait quelques recherches sur les amylobenzènes dans le but d'arriver à des résultats analogues à ceux obtenus par cet auteur pour les butylbenzènes (2).

Amylobenzène tertiaire. — J'ai d'abord préparé le chlorure d'isoamyle en saturant l'alcool isoamylique par l'acide chlorhydrique gazeux et en chauffant en tubes scellés jusqu'à ce que l'équilibre fut atteint. Puis le produit brut, séparé de l'eau formée, est

(1) J'ai démontré que le tétraméthyl-éthylène obtenu dans des circonstances analogues contient toujours du carbure de Couturier. Je considère que c'est aussi le cas ici.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 965, t. 35, p. 825.

agité avec son volume égal d'acide sulfurique concentré, de façon à enlever l'alcool inaltéré et les dérivés amyléniques qui ont pris naissance. Ensuite on lave avec l'eau, sèche et distille : il passe d'abord une petite quantité de chlorure tertiaire (p. d'éb. 86°), puis tout le reste distille à 99-100°. La densité de ce chlorure d'isoamyle est $d_4^{17.5} = 0,8003$ son indice de réfraction $n_{(D)}^{18} = 1,41118$.

En faisant réagir le chlorure d'isoamyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, j'ai procédé exactement de la même façon qu'a indiquée M. Bøedtker pour la préparation de l'isopropylbenzène (1). Seulement j'ai dû employer 30 gr. de chlorure d'aluminium au lieu de 20 pour obtenir la quantité d'acide chlorhydrique calculée. Partant de 100 gr. de chlorure d'isoamyle j'ai obtenu 80 gr. d'amylbenzène tertiaire, $C^6H^5-C \begin{smallmatrix} C^2H^5 \\ \leq \\ (CH^3)_2 \end{smallmatrix}$, point d'ébullition 189-190°, densité, $d_4^{21.5} = 0,8657$, indice de réfraction $n_{(D)}^{23} = 1,49154$. C'est bien l'hydrocarbure tertiaire puisqu'il donne le même composé nitré qu'ont obtenu MM. Anschütz et Beckerhoff (2), dont le point de départ était le bromure d'amyle tertiaire. Je n'ai pu isoler les autres amylbenzènes, obtenus par MM. Konowalow et Egorow (3) par cette même réaction.

Chloroamylbenzène tertiaire. — J'ai fait réagir 60 gr. de chlorure d'isoamyle sur 400 gr. de chlorobenzène et 10 gr. de chlorure d'aluminium en chauffant sur bain-marie jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé. Puis le tout fut lavé, séché et distillé. Après plusieurs distillations fractionnées j'ai enfin recueilli un liquide bouillant à 229° sous pression ordinaire.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 71.88 ; H, 8.46 ; Cl, 19.41 — calculé pour $C^{11}H^{15}Cl$: C 0/0, 72.27 ; H, 8.30 ; Cl, 19.41.

Poids moléculaire. — 0^{gr},9032 de substance dissous dans 21^{gr},94 de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de 1°,140 ; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 0,9032}{21,94 \cdot 1,140} = 180,6.$$

On calcule pour $C^{11}H^{15}Cl$: $M = 182,6$.

Constitution. — 5 gr. du chlorure sont dissous dans l'acide acétique cristallisable et oxydés par 80 gr. d'acide chromique anhydre. On chauffe sur bain marie jusqu'à ce que la couleur ait viré

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 25, p. 844. 244

(2) *Ann. chem.*, t. 327, p. 274.

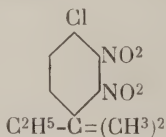
(3) *Chem. Centralbl.*, 1899, t. 1, p. 776.

au vert. Alors on verse dans l'eau. Il se dépose un corps blanc, qui lavé et recristallisé par l'alcool aqueux fond à 234° . C'est donc l'acide parachlorobenzoïque et le chlorure en question est par conséquent le para (1,4) chloroamylbenzène tertiaire. C'est une liqueur claire, d'odeur aromatique, densité $d_4^{22} = 1,0070$, indice de réfraction $n_D^{21} = 1,51394$.

10 gr. de ce chlorure sont dissous dans 150 gr. d'acide azotique fumant. Après quelques jours, on verse dans l'eau et lave l'huile qui se précipite par l'eau et le carbonate de sodium. Ensuite on dissout l'huile, qui ne se solidifie pas, dans l'éther et ajoute de l'alcool. Cette dissolution abandonne après quelque temps une menue quantité de petits cristaux jaunes, qui recristallisés par l'alcool bouillant fondent à 78° .

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 10.22 (Kjeldahl) (1) — calculé pour $C^{14}H^{13}(NO_2)_2Cl$: N 0/0, 10.30.

Constitution. — Si ce corps nitré est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique et l'étain ensuite précipité par le zinc, la liqueur filtrée donne avec quelques gouttes de chlorure ferrique une coloration rouge bleuâtre, très intense, ce qui prouve que les deux groupes nitro se trouvent dans la position voisine. La constitution du corps en question est par conséquent :



(2,3)-Dinitro-(1)-chloro-(4)-amylbenzène tertiaire.

Bromoamylbenzène tertiaire. — J'ai fait réagir le chlorure d'isoamyle (1^{re} partie) sur le bromobenzène (10 parties) et le chlorure d'aluminium (0.25 parties) à la température ordinaire pendant plusieurs jours. La réaction était au commencement assez vive et du brome était mis en liberté. Le tout est enfin lavé par la lessive de soude, puis séché et distillé. J'ai pu isoler une fraction distillant à 246° sous pression ordinaire.

Analyse. — (I) Trouvé : C 0/0, 57.84 ; H, 6.83 ; (II) Trouvé : C 0/0, 58.14 ; H, 6.84 ; Br, 35.14 — calculé pour $C^{14}H^{13}Br$: C 0/0, 58.14 ; H, 6.60 ; Br, 35.21.

Poids moléculaire. — $0^{\text{gr}},9800$ de substance, dissous dans $21^{\text{gr}}94$

(1) BOEDTKER. *loc. cit.*, p.

de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci de $1^{\circ},010$; d'où :

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 9,9800}{1,010 \cdot 21,94} = 221,1.$$

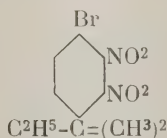
On calcule pour $C^{11}H^{15}Br$: $M = 227,1$.

Constitution. — 5 gr. de ce bromure sont chauffés avec 20 gr. d'acide azotique de densité 1,12 en tube scellé. Il se forme de petits cristaux blancs qui, recristallisés par l'eau bouillante fondent à 245° . C'est donc l'acide parabromobenzoïque (p. fs. 251°). Par conséquent le bromure en question est le parabromoamylbenzène tertiaire. C'est une liqueur incolore d'odeur aromatique, incolore $d_4^{22} = 1,2233$, indice de réfraction $n_D^{21} = 1,53242$.

Ce bromure, nitré de la même façon que le chlorure fournit de petites aiguilles jaunes, point de fusion 71° .

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 8.98 (Kjeldahl) — Calculé pour $C^{11}H^{13}(NO_2)_2Br$. N 0/0. 8.85.

Constitution. — Ce bromé dinitré donne les mêmes réactions que le chloré dinitré, décrit précédemment. C'est par conséquent :



Di-(2.3)-nitro-(1)-bromo-(4)-amylbenzène tertiaire.

En faisant réagir le bromure d'éthyle ou le chlorure de propyle sur le chlorobenzène sous l'influence de chlorure d'aluminium, j'ai obtenu des produits bouillant dans un intervalle de peu de degrés. Il m'a été impossible d'en isoler des corps de points d'ébullition constants. C'était donc probablement des mélanges. En effet en les oxydant par l'acide chromique, j'ai obtenu outre d'acide parachlorobenzoïque, d'acide orthochlorobenzoïque, point de fusion $135-140^{\circ}$.

Il paraît donc que les petits radicaux alcooliques, tels que l'éthyle et le propyle dans lesdites conditions se fixent aussi dans la position ortho.

(Kristiania. Laboratoire de chimie de l'université.)

N° 166. — Sur le propylgâicol (Communication préliminaire);
par M. PARRAIN.

Je suis arrivé à retirer des huiles lourdes de créosote de bois un phénol nouveau, homologue de l'éthylgâicol ou homocréosol retiré du même produit en 1895 par M. Béhal.

Pour obtenir ce corps, on commence par débarrasser les phénols des corps neutres qui les accompagnent dans les huiles lourdes.

Pour cela, on dissout l'huile lourde dans la lessive étendue; on sépare la majeure partie des produits neutres par décantation, et on enlève le reste par une série de lavages au benzène jusqu'à ce que la solution alcaline ne se trouble plus par addition d'eau.

Les phénols régénérés de la solution alcaline par HCl en excès sont ensuite agités avec un lait de strontiane, de façon à séparer les monophénols dont la combinaison strontianique est soluble avec les éthers méthyliques des diphenols, qui, eux, au contraire, forment avec la strontiane des combinaisons peu ou pas solubles.

L'acide chlorhydrique ajouté en excès au magma strontianique met en liberté les éthers méthyliques de la pyrocatechine et de ses homologues, que l'on entraîne par la vapeur d'eau pour les avoir plus propres et que l'on recueille par décantation.

Ces phénols sont ensuite soumis à la distillation fractionnée. Après de nombreuses rectifications, on obtient, en dehors des points fixes du créosol 220° et de l'homocréosol 230°, des portions assez abondantes au-dessus de 242°, dont on forme le benzoate par l'action du chlorure de benzoïle sur leur dissolution dans la lessive de soude.

On obtient, après quelques cristallisations dans l'alcool, un benzoate dont le point de fusion se maintient fixe à 72°.

Ce benzoate, saponifié par la potasse alcoolique à chaud, donnera un liquide incolore qui possède nettement l'odeur de girofle. Il bout à 246°. Densité à 0°, 1,060. Densité à 15°, 1,049.

On pouvait croire, en raison de l'odeur, du peu d'écart qui existe entre le point de fusion du benzoate de ce phénol 72° et de celui d'eugénol 69°,5, et aussi du voisinage du point d'ébullition 246° avec celui de l'eugénol 249°, que ces deux phénols pouvaient être identiques.

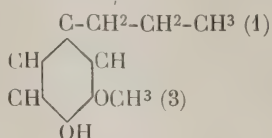
Il n'en est rien. En effet :

1° Le mélange des deux benzoates fond à 57°, soit 12°,5 plus bas que le benzoyl'eugénol.

2° Un essai de transposition moléculaire dans le but d'obtenir l'isoeugénol en chauffant mon phénol avec la potasse en solution dans l'alcool amylique à la température de 135° n'apporte aucun changement. Le phénol récupéré donne un benzoate fondant à 72°, tandis que le benzoylisoegénol fond à 103-104°.

Enfin, je suis arrivé à déterminer la formule de constitution de ce phénol en le diméthylant par l'acide bromhydrique à 100°. J'ai obtenu, en opérant sur 10 gr. de phénol, 5 gr. environ de propyl-pyrocatechine fondant à 60° identique à celle que M. Delange a préparée synthétiquement.

Le phénol que j'ai retiré de la créosote de bois est donc bien le propylgaïacol 1.3.4. Il répond à la formule



Le carbonate se présente en aiguilles fusibles à 66°.

N° 167. — Nitration de l'acide p.-acétaminophénoxyacétique du diacetyl-p.-aminophénol et de la p.-acétanisidine ; par MM. Frédéric REVERDIN et Arthur BUCKY.

L'un de nous et Delétra (1) avons dernièrement étudié la nitration du mono-benzoyl-p.-aminophénol et du dibenzoyl-p.-aminophénol au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique ; nous avons observé en particulier, que la nitration du dibenzoyl-p.-aminophénol, dans ces conditions, fournit un dérivé dinitré différent de celui qu'on obtient en faisant réagir l'acide nitrique seul.

Cette différence provient du fait que l'acide sulfurique saponifie le dibenzoyl-p.-aminophénol à l'hydroxyle, en sorte que, dans ces conditions, la nitration du dibenzoylaminophénol correspond à la nitration du monobenzoylaminophénol ; l'expérience a montré que l'orientation des groupes nitro est différente suivant que le groupe hydroxyle est libre ou qu'il est benzoylé.

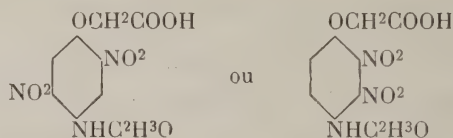
On sait, d'autre part, d'après les recherches de Curtis C. Howard (2) et de Reverdin et Dresel (3) sur la nitration de l'acide

(1) *Bull. Soc. Chim.*, (3), 1906, t. 35, p. 305.

(2) *D. Ch. G.*, 1897, t. 30, p. 2103.

(3) *Bull. Soc. Chim.* 1905, t. 33, p. 561.

p.-acétaminophénoxyacétique qu'en soumettant ce composé à l'action de l'acide nitrique fumant, à froid, on obtient un dérivé, qui d'après le premier de ces auteurs, correspondrait à l'une des formules :



Cet auteur donne cependant la préférence à la première. Il nous a paru intéressant d'examiner aussi l'action d'un mélange des acides sulfurique et nitrique sur l'acide p.-acétaminophénoxyacétique. Nous avons constaté qu'avec ce mélange et dans les conditions dont nous allons rendre compte, il se forme un dérivé dinitré différent de celui qui avait été préparé par Curtis C. Howard au moyen de l'acide nitrique seul.

Nitration de l'acide p.-acétaminophénoxyacétique.

On a dissous 21 gr. d'acide p.-acétaminophénoxyacétique dans 60 cc. d'acide sulfurique concentré, en l'introduisant lentement et à la température ordinaire, en remuant constamment de manière à obtenir une dissolution complète et homogène.

On introduit ensuite goutte à goutte dans cette solution, maintenue à une basse température, un mélange de 60 cc. d'acide sulfurique et 50 cc. d'acide nitrique de $D=1,4$.

L'addition de ce mélange provoque une élévation de température assez considérable ; il faut éviter que pendant cette opération, la température monte au-dessus de 30° , mais une fois l'introduction des acides terminée, on peut sans inconvénient laisser monter la température du mélange jusqu'à 40° environ. Au dessus de cette température, il y a souvent une décomposition.

On coule dans l'eau glacée, le produit se dépose sous la forme d'un précipité jaune qu'on filtre, lave et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool et dans l'eau ou au moyen de son sel de Baryum.

On obtient en produit brut un rendement qui s'approche beaucoup de la théorie.

Le produit purifié cristallise en aiguilles ou en paillettes jaunes à jaune orangé, F. 176° , et constitue le *dérivé acétylé* d'un *acide dinitro-p.-aminophénoxyacétique* ; il est très soluble dans l'acide acétique cristallisable, dans l'acétone et dans l'anhydride acétique,

assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, très peu dans le benzène et le chloroforme, insoluble dans la ligroïne ; il se dissout dans les alcalis et dans les carbonates alcalins.

Analyses. — Subst., 0^{gr},1659, N, 20^{cc},25, (7^o,5, 719 mm.) — calculé pour C¹⁰H⁹O⁸N³ : N 0/0, 14,05 — trouvé : N 0/0, 13,97. — Subst., 0^{gr},1054 ; CO², 0,1548 ; H²O, 0,0329 ; — calculé : C 0/0, 40,13 ; H 0/0 3,01 — trouvé : C 0/0, 40,05, H 0/0 3,46.

Son *sel de Baryum* cristallise en petits prismes jaune brun, peu solubles dans l'eau froide et dont la solution est précipitée par l'acide chlorhydrique en aiguilles jaunes.

Analyse. — Subst., 0^{gr},309 ; BaSO⁴ 0^{gr}0931 ; soit Ba 0^{gr},05474 Ba — calculé pour C²⁰H¹⁶O¹⁶N⁶Ba + 2 aq. ; Ba 0/0, 17,82 — trouvé : Ba, 17,72.

Ce sel paraît se décomposer à la température à laquelle il perd son eau de cristallisation (120-140^o), ce qui ne nous a pas permis d'effectuer d'une manière absolument exacte le dosage de l'eau de cristallisation ; nous l'avons déduite du résultat obtenu dans le dosage du Baryum.

L'acide dinitro p.-acétaminophénoxyacétique ci-dessus est facilement saponifié au groupe « amino » lorsqu'on le chauffe au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré ou à l'ébullition avec les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus. Dans ce dernier cas, il faut éviter de prolonger l'ébullition, sinon il se produit facilement une décomposition.

Nous l'avons généralement saponifié en le chauffant au bain-marie pendant une heure avec deux parties en volume d'acide sulfurique concentré et coulant dans l'eau. On obtient un précipité rouge qui, filtré et redissous dans l'eau, se dépose par le refroidissement sous la forme de belles aiguilles rouges. Ce produit cristallise sous deux modifications, toutes deux fusibles à 170^o ; il est, suivant les conditions, en aiguilles dures ou en paillettes ; la couleur des paillettes est plus orangée et moins foncée que celle des aiguilles.

Il est très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique cristallisable, ainsi que dans les alcalis et les carbonates alcalins, assez soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique étendus, dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans le benzène et la ligroïne.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1347 ; CO², 0^{gr},1862 ; H²O, 0^{gr},0364 ; Subst. 0^{gr},1433 ; N 0/0, 21^{cc},1 (11^o,713 mm.) ; C⁸H⁷O⁷N³ — calculé : C 0/0, 37,35 ; H 0/0, 2,72 ; N 0/0, 16,34 — trouvé : 37,71, 2,99, 16,45.

Son *sel de Baryum* cristallise en jolies aiguilles rouge brunâtre qui changent déjà de couleur lorsqu'on les chauffe au bain-marie, en perdant probablement une partie de leur eau de cristallisation. Il se décompose partiellement en perdant, vers 150° , le reste de son eau de cristallisation qui a été déterminée en se basant sur le résultat obtenu dans le dosage du Baryum.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1347$; BaSO_4 , $0^{\text{gr}}, 0608$, soit Ba, $0^{\text{gr}}, 03575$ — calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^{14}\text{N}^6\text{Ba} + 3 \text{ aq.}$; Ba 0/0, 19,48 — trouvé: 19,36.

Lorsqu'on dissout dans l'anhydride acétique le produit dinitré dont nous venons de parler et qu'on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, la solution se décolore et il se forme immédiatement le *dérivé acétylé*, F. 176° ; mais si l'on chauffe pendant quelque temps à l'ébullition l'acide dinitro-p.-aminophénoxyacétique, F. 170° , avec l'anhydride acétique, on remarque qu'une partie se transforme en *dérivé acétylé*, F. 176° , soluble dans l'eau et l'acide acétique, tandis qu'il se forme en même temps un *dérivé* insoluble fondant à une température beaucoup plus élevée, vers 265° , et difficile à purifier à cause de son insolubilité dans la plupart des dissolvants usuels à l'exception de l'acétone dans laquelle il cristallise du reste mal.

En chauffant pendant dix heures à l'ébullition 4 gr. d'acide dinitro-p.-aminophénoxyacétique avec 16 cc. d'anhydride acétique, nous avons obtenu 1 gr. de ce produit qui est peu soluble à froid dans le carbonate de soude et dans la lessive de soude étendue et très facilement soluble à chaud. Il régénère par saponification au moyen de l'acide sulfurique concentré dans les conditions habituelles le *dérivé* dinitré, F. 170° , en sorte qu'il est probable que l'on a à faire à un *dérivé diacétylé*.

Les matières colorantes azoïques que nous avons essayé de préparer en partant de l'acide dinitro-p.-aminophénoxyacétique sont en général très solubles et ne nous ont, du reste, pas paru présenter d'intérêt.

L'acide dinitroaminophénoxyacétique chauffé en solution dans l'acide sulfurique étendu en présence d'alcool, fournit facilement un *éther éthylique* qui cristallise en aiguilles soyeuses et rouges, F. 144° . Il est soluble dans l'acide acétique ainsi que dans le benzène à chaud, insoluble ou très peu soluble dans la ligroïne.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1077$; N, $14^{\circ}, 5$ ($11^{\circ}, 5$, 712 mm.); — calculé pour: $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}^7\text{N}^3$; N 0/0, 14,74 — trouvé: N 0/0, 15,00.

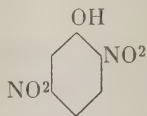
Les produits dont nous venons de parler sont donc tout à fait différents soit de l'acide dinitro-p.-acétaminophénoxyacétique,

F. 205°, décrit par Howard, soit de l'acide dinitro-p.-aminophénoxy-acétique, F. 204-205°, décrit par l'un de nous et Dresel. Comme ces produits ont été obtenus en employant de l'acide nitrique fumant en grand excès, nous avons voulu examiner si, en remplaçant dans notre mélange l'acide nitrique de $D=1,4$ par l'acide de $D=1,52$ ou en employant une quantité plus considérable du mélange des acides, on obtiendrait peut-être de nouveau le dérivé dinitré de Howard. L'expérience a montré qu'il n'en était rien, car nous avons obtenu en opérant dans ces conditions le dérivé dinitré nouveau, F. 176°.

Nous ajouterons encore que ces produits fournissent par réduction des dérivés dont les chlorhydrates et les chlorostannates sont facilement solubles, tandis que le produit de réduction de l'acide décrit par Howard donne un chlorostannate très difficilement soluble.

Nous avons cherché à déterminer la constitution du produit de saponification (170°). Une première expérience, quoique négative, nous a fait supposer qu'il devait renfermer au moins un groupe nitro, si ce n'est tous les deux, en position ortho relativement au groupe « amino ». Il ne se condense, en effet, pas en solution alcoolique et en présence d'acétate de soude avec le chlorodinitrobenzène ($Cl.NO^2.NO^2.1,2,4$).

Mais nous avons trouvé une preuve certaine de la constitution de notre dérivé dinitré grâce au fait que lorsqu'on décompose son dérivé diazoïque au moyen de l'alcool, pour remplacer NH^2 par H, le groupe $O.CH^2COOH$ est en même temps saponifié et que l'on obtient un dinitrophénol ; celui-ci a pu être identifié avec le composé correspondant à la formule :



Nous avons, dans ce but, traité directement par la méthode ordinaire, au moyen du nitrite de soude, le produit obtenu en saponifiant l'acide dinitro-acétamino-phénoxyacétique nouveau au bain-marie avec deux parties en volume d'acide sulfurique concentré ; le liquide de la diazotation dans lequel une partie du dérivé diazoïque se dépose sous la forme de jolis cristaux jaunes, très explosibles lorsqu'on les chauffe brusquement, a été bouilli avec de l'alcool pendant quelques heures, puis l'alcool ayant été distillé, le

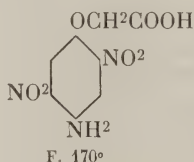
dinitrophénol s'est déposé ; après avoir été purifié par cristallisation dans l'eau, dans l'alcool étendu ou dans la ligroïne, il se présente sous la forme de petites aiguilles légèrement jaunes, F. 108° ; il distille facilement avec les vapeurs d'eau.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1212 ; N, 16^{cc},8 (15°,5, 709 mm.) ; — calculé pour : C⁶H³O³N² ; N 0/0, 15.21 — trouvé : N 0/0, 15.09.

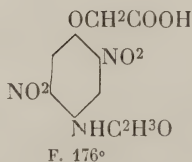
Bantlin (1) a décrit autrefois un dinitrophénol qui, sauf le point de fusion un peu plus bas (104°), correspond bien par ses autres propriétés, au composé ci-dessus et auquel Henriques (2) a attribué la constitution C⁶H³.OH.NO².NO²1.2.5. D'autre part, Kehrmann et Betsch (3) ont préparé en partant d'un nitro-aminophénol dont la constitution est certaine, l'oxy-p-phénylènediamine 1.2.5 ; le dérivé triacétylé de cette base qui est très facile à préparer, cristallise dans l'eau en feuillets blancs, F. 234°.

Grâce à l'obligeance de M. Kehrmann, qui a bien voulu nous remettre un petit échantillon de ce dérivé, nous avons pu au moyen du point de fusion du mélange des deux produits, identifier la combinaison triacétylée de la base obtenue par réduction de notre dinitrophénol avec celle de l'oxy-p-phénylènediamine en question.

Il résulte de ces faits que l'acide dinitro-amino-phénoxyacétique nouveau correspond à la formule de constitution :



et son dérivé acétylé à :



Le dérivé diazoïque décomposé en introduisant sa solution sulfurique dans une dissolution d'iode de potassium à chaud,

(1) *D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 2402.

(2) *Lieb. Ann.*, 1882, t. **215**, p. 324.

(3) *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 2096.

donne un mélange de deux composés qui peuvent être facilement séparés l'un de l'autre par ébullition avec la ligroïne; l'un d'eux soluble à chaud dans la ligroïne cristallise par refroidissement en jolies paillettes jaunes légèrement orangées, F. 114-115°; il se dissout à froid dans une solution étendue de carbonate de soude ou de soude caustique et plus rapidement encore à chaud en donnant une solution jaune orange qui est précipitée par addition d'acide chlorhydrique.

Ce dérivé est soluble à froid dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique, le chloroforme et l'acétone étendue, ainsi que dans la ligroïne en excès. Il cristallise bien dans l'alcool à 50 0/0 ou dans l'eau en jolies aiguilles jaune citron.

Son *sel de sodium* cristallise en aiguilles fines et orangées; son *sel de potassium* est en cristaux rouges, facilement solubles dans l'eau froide; son *sel de baryum* enfin est en cristaux bruns, solubles dans l'eau chaude.

L'autre dérivé iodé insoluble dans la ligroïne, cristallise dans l'acide acétique étendu en jolies aiguilles aplaties et jaunes, F. 201-202°; il est soluble à froid dans l'acétone, peu soluble dans le benzène même à chaud ainsi que dans le chloroforme, soluble à chaud dans l'alcool pur, dans l'alcool ou l'acétone étendus.

Il est très peu soluble à froid dans le carbonate de soude ou la lessive de soude étendue, mais il s'y dissout complètement à chaud en donnant une solution presque incolore qui est précipitée par addition d'acide chlorhydrique; si l'on redissout à chaud ce précipité, il se dépose ensuite par refroidissement sous la forme d'aiguilles légèrement jaunes.

Son *sel de baryum* est en aiguilles prismatiques jaune brun, presque insolubles à froid, difficilement solubles à chaud dans l'eau.

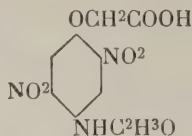
Nous ne sommes pas encore fixés sur la nature de ces deux composés iodés, sur lesquels nous nous réservons de revenir plus tard; il est possible que dans celui qui fond à 114-115°, le groupe $O.CH^2COOH$ ait été saponifié, tandis qu'il existe encore, peut-être anhydrisé dans le composé fusible à 201-202°.

Quoi qu'il en soit, les analyses ont donné les résultats suivants:

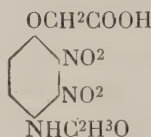
Produit, F. 114-115°; C 0/0, 23.49; H 0/0, 1.20; N 0/0, 9.08, 9.20, 9.14; J 0/0, 42.55, 42.47, 42.19. — Produit, F. 201-202°; N 0/0, 7.78; 7.73; J 0/0, 36.66, 36.28, 36.27.

Comme nous l'avons dit au début de ce mémoire, C. C. Howard avait précisément adopté comme étant la plus probable, pour le

produit qu'il avait préparé en nitrant par l'acide nitrique seul l'acide p.-acétaminophénoxyacétique, la formule de constitution :



Il signalait toutefois que les propriétés et l'analyse du produit de réduction sur lesquelles il se basait pouvaient aussi s'accorder avec la formule :



Dans le produit de réduction en question, il y avait eu anhydri-
sation entre les groupes NH^2 et les groupes $\text{O}.\text{CH}^2\text{COOH}$ et $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$.

Il résulte de nos observations que c'est cette dernière formule qui doit être attribuée à l'acide dinitré acétylé de C. C. Howard, F. 205°.

Nous avons de nouveau préparé ce dérivé par la méthode indiquée, puis nous avons saponifié le groupe acétyle par l'acide sulfurique concentré, nous avons diazoté l'acide qui en résulte et nous avons décomposé le dérivé diazoïque par l'alcool ; toutes ces opérations ont été faites dans les mêmes conditions que pour l'acide dinitré isomère.

Dans ce cas, nous n'avons pas obtenu un dinitrophénol, mais très probablement un acide dinitrophénoxyacétique. Ce composé soluble à froid dans la solution de carbonate de soude, insoluble dans la ligroïne même à chaud, un peu soluble dans le benzène bouillant, très soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, cristallise dans l'eau en aiguilles brunâtres ; il fond à 175°, (mais il n'a peut-être pas été obtenu complètement pur).

Il fournit par réduction une base dont la solution dans l'acide sulfurique étendu est colorée en vert fugace par le bichromate de potasse.

Décomposé par l'iodure de potassium, le dérivé diazoïque ci-dessus a donné un produit iodé cristallisant dans l'acide acétique étendu ou dans l'alcool en aiguilles jaune pâle, F. 207-208°. Cette substance ressemble beaucoup comme aspect et comme propriétés

au dérivé iodé, F. 201-202°, obtenu avec l'acide dinitré isomère. Elle est comme lui insoluble dans la ligroïne, soluble à chaud dans la solution de carbonate de soude, etc.

En purifiant le dérivé dinitré de C. C. Howard au moyen de son sel de Baryum, nous avons constaté que l'on retrouvait dans les eaux-mères de la cristallisation de ce sel une quantité assez importante d'un autre produit nitré qui constitue encore un isomère.

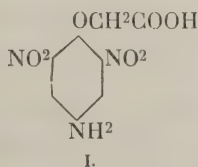
Ce produit, après avoir été cristallisé dans l'acide acétique étendu et dans l'alcool étendu est en aiguilles d'un jaune plus pâle que l'isomère, F. 176° (on sait que l'isomère de Howard, F. 205° est blanc). Il est peu soluble dans l'eau et dans le benzène, insoluble dans la ligroïne, facilement soluble à chaud dans l'alcool ainsi que dans l'acide acétique.

Il donne par saponification partielle, en le chauffant au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré, un troisième acide dinitro-aminophénoxyacétique qui cristallise dans l'eau en longues aiguilles rouges, F. 190°. Il est soluble à chaud dans l'eau ainsi que dans l'alcool et dans l'acide acétique, un peu soluble à chaud dans le benzène et insoluble dans la ligroïne.

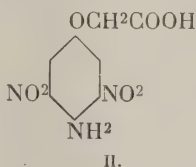
Analyse. — Sbst., 0^{gr}, 1115; N, 16^{cc}, 3, (15°, 724mm.) — calculé pour C⁸H⁷O⁷N³: N 0/0, 16.34 — trouvé: N 0/0, 16.29.

Ce troisième acide dinitré a été, comme les précédents diazoté et le dérivé diazoïque, décomposé par l'alcool; il a fourni dans ces conditions un produit insoluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, soluble dans l'eau chaude et cristallisant difficilement; en le purifiant cependant au moyen de son sel de Baryum, on l'obtient sous la forme d'une poudre jaune pâle, cristalline. Il fond à 207° et se dissout à froid dans la solution de carbonate de soude; son sel de Baryum est en petits prismes. Nous pensons que ce dérivé constitue un acide dinitrophénoxyacétique.

Quant à la constitution de l'acide dinitrophéno-aminoxyacétique ci-dessus, il ne reste plus de choix qu'entre les formules:



et



Nous avons tout lieu de croire que c'est à cette dernière formule qu'il correspond, car il ne se condense pas dans les conditions ordinaires (en solution alcoolique en présence d'acétate de

soude) avec le chlorodinitrobenzène 1, 2, 4, tandis qu'un produit de la formule I devrait se condenser facilement.

D'autre part, il fournit facilement un *éther éthylique*, lorsqu'on le chauffe au bain-marie en solution alcoolique dans laquelle on a fait passer de l'acide chlorhydrique gazeux. Cet éther cristallise en aiguilles rouges microscopiques à reflet verdâtre, F. 87°. Sa formation s'accorde bien avec la formule II, d'après les règles de l'éthérification de V. Meyer.

La formule II est, en outre, analogue à celles des dérivés correspondants des diacétyl et dibenzoyl-p.-aminophénols que nous avons décrits précédemment et qui prennent naissance dans les mêmes conditions.

Nitration du diacétyl-p.-aminophénol.

On sait, d'après les recherches antérieures de l'un de nous et Dresel (loc. cit.), que lorsqu'on nitre à froid le diacétyl-p.-aminophénol par l'acide nitrique de $D=1,52$, il se forme un dérivé dinitré, F. 231°, dans lequel les deux groupes « nitro » sont en positions ortho relativement au groupe « amino ».

Des expériences récentes nous ont montré que pour obtenir ce dérivé dans de bonnes conditions, il fallait opérer avec de l'acide nitrique d'une densité plutôt supérieure (1,525); Meldola a fait indépendamment, d'après une communication particulière, la même observation.

Nous avons pensé qu'il serait également intéressant d'examiner la nitration du diacétyl-p.-aminophénol par un mélange des acides sulfurique et nitrique.

Dans ce but, nous avons dissous 2 gr. de diacétyl-p.-aminophénol en l'introduisant peu à peu à la température ordinaire dans 6 cc. d'acide sulfurique conc. On a ajouté ensuite à cette solution, refroidie à 10°, 11 cc. du mélange des acides sulfurique et nitrique (renfermant 5 cc. d'acide nitrique de $D=1,4$ et 6 cc. d'acide sulfurique conc.) de telle manière que la température pendant la réaction ne dépasse pas +5°. On peut ensuite la laisser monter sans inconvénient jusqu'à 15 à 20°.

Dans ces conditions, il se forme le dérivé acétylé de l'acide isopicramique, ce qui s'explique par le fait que le diacétylaminophénol est saponifié à l'hydroxyle en le dissolvant dans l'acide sulfurique conc., en sorte que la nitration se passe comme avec le mono-acétylaminophénol.

L'*acétyldinitroaminophénol*, F. 181°, non seulement a été iden-

tifié avec le dérivé acétylé de l'acide isopicramique en prenant le point de fusion du mélange, mais encore il a été saponifié et nous a fourni un produit possédant tous les caractères de l'acide isopicramique dans lequel, comme on le sait, les groupes « nitro » sont en positions ortho relativement à l'hydroxyle. A cette occasion, nous avons constaté que le dérivé acétylé ci-dessus se saponifie moins facilement au moyen de l'acide sulfurique et au bain-marie que son isomère.

La nitration du diacétyl-p.-aminophénol, au moyen du mélange des acides sulfurique et nitrique, est donc semblable à celle du dibenzoyl-p.-aminophénol (1).

Il nous restait à examiner si, de même qu'avec le dibenzoyl-p.-aminophénol, en opérant la nitration en présence d'anhydride acétique, on éviterait la saponification et on obtiendrait de nouveau le dérivé dinitré qui se forme par l'action de l'acide nitrique seul.

L'expérience ne nous a pas donné le résultat attendu ; en effet, lorsqu'on ajoute à froid et goutte à goutte l'acide sulfurique dans le diacétyl-p.-aminophénol en suspension dans l'anhydride acétique, malgré les précautions prises pour empêcher une élévation de la température, on constate qu'une grande partie du dérivé est saponifié à l'hydroxyle ; si on laisse la température s'élever pendant cette opération, le produit est totalement saponifié malgré la présence de l'anhydride acétique.

Nous avons cependant obtenu, dans les conditions que nous allons indiquer, comme produit principal un composé qui diffère du dérivé acétylé de l'acide isopicramique et comme produit secondaire une petite quantité de ce dernier.

On a dissous 2 gr. de diacétyl-p.-aminophénol dans 6 cc. d'anhydride acétique ; cette solution, refroidie brusquement, se prend en une masse compacte, on la refroidit à -10° ou -15° et on ajoute goutte à goutte 6 cc. d'acide sulfurique conc., ce qui en provoque la dissolution complète. Cette solution est traitée par le mélange des acides sulfurique et nitrique dans les mêmes conditions que dans les expériences précédentes.

Le produit principal qui prend naissance dans cette opération est soluble à froid dans le carbonate de soude, il n'est pas diazotable ; il cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles brun doré, se décomposant à $163^{\circ},5$, il est également soluble dans l'eau, dans l'acide acétique étendu, peu soluble dans le benzène et insoluble dans la ligroïne.

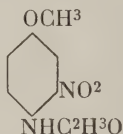
(1) *Bull. Soc. Chim.* (3), 1906, t. 35, p. 305

Analyse. — Subst., 0^{gr},1075 ; N, 17^{cc},9, (15°5, 717 mm.) ; Subst., 0^{gr},1096 ; CO², 0^{gr},1476 ; H²O, 0^{gr},0269 — calculé pour C⁷H⁶N³O⁶ : C 0/0, 36.84 ; H 0/0, 2.63 ; N 0/0, 18.42 — trouvé : C 0/0, 36.72 ; H 0/0, 2.73 ; N 0/0, 18.34.

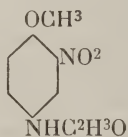
On obtient le même produit soit que l'on emploie une quantité double du mélange des acides, soit que l'on remplace dans ce mélange l'acide nitrique de D=1,4 par l'acide de D=1,52 : les essais de saponification ont échoué ; nous n'avons pu retirer du produit de la réaction aucun composé caractéristique, nous permettant d'émettre une opinion sur la nature de ce produit qui reste à déterminer.

Nitration de la p.-acétanisidine.

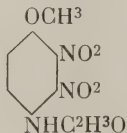
L'un de nous (1) a préparé autrefois par l'action de l'acide nitrique faible de D=1,07, à l'ébullition, sur la p.-acétanisidine un dérivé mononitré correspondant à la formule de constitution



F. 117°. D'autre part, les « Farbwerke Hoechst » ont fait breveter le 17 avril 1898 (brevet allemand No. 101778) la préparation du dérivé mononitré isomère



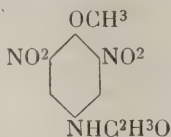
par l'action d'un mélange d'acide nitrique de D=1,34 et d'acide sulfurique concentré sur la solution sulfurique de la p.-acétanisidine. Plus tard, R. Meldola et J. Vargas Eyre (2) ont obtenu par l'action de l'acide nitrique de D=1,42 refroidi, une dinitroacétanisidine dont ils ont déterminé la constitution et qui correspond à la formule



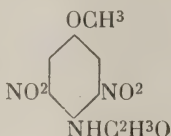
(1) *Bull. Soc. Chim.*, (3), 1897, t. 17, p. 114.

(2) *Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 988.

Enfin R. Meldola et F. G. C. Stephens (1), ont décrit récemment des dérivés dinitrés de la p.-acétanisidine qu'ils ont préparés par méthylation des dinitro-aminophénols correspondants. Ce sont



F. 157° (produit saponifié F. 212°) et

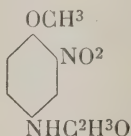


F. 196° (produit saponifié F. 463°).

Nous avons voulu, pour faire suite à nos recherches précédentes, étudier de plus près la nitration de la p.-acétanisidine au moyen du mélange des acides sulfurique et nitrique dans différentes conditions.

L'acétanisidine qui nous a servi pour ces essais, a été préparée par acétylation en solution aqueuse, méthode de O. Hinsberg (2) au moyen de laquelle nous avons obtenu, rapidement et avec un très bon rendement, un produit pur.

Nous avons d'abord répété la préparation de la p.-acétanitroanisidine d'après le procédé qui fait l'objet du brevet des « Farbwerke Hoechst », dont nous avons parlé plus haut ; nous avons obtenu le dérivé acétylé correspondant à la base fusible vers 50°, décrite dans le dit brevet. Nous pouvons ajouter que la nitro-acétanisidine dont les propriétés ne sont pas indiquées, à notre connaissance, dans la littérature chimique,



cristallise dans l'acide acétique et dans l'alcool étendus en petites aiguilles jaune orangé, F. 148-149°. Elle est soluble dans l'eau et peu soluble dans le benzène et la ligroïne.

(1) *Ibid.*, 1905, t. 87, p. 1199.

(2) *D. Ch. Gr.* 1890, t. 23, p. 2962.

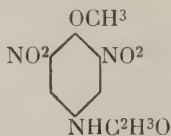
Analyse. — Subst., 0^{gr},1008 ; N, 12^{cc},2 (8°, 5, 724 mm.) ; Subst., 0^{gr},1102 ; N, 13^{cc},7 (14°, 720 mm.) — calculé pour C⁹H¹⁰O⁴N² : N 0/0, 13.33 — trouvé N 0/0, 13.89 ; 13.84.

Nous avons examiné la nitration de la p.-acétanisidine en employant une plus grande quantité du mélange des acides sulfurique et nitrique et en remplaçant l'acide nitrique de D=1,34 par l'acide de D=1,4.

Nous avons dissous 1^{gr},7 de p.-acétanisidine dans 8^{cc},5 d'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire, et nous avons introduit dans cette solution 10 cc. du mélange habituel des acides sulfurique et nitrique, de manière que la température du mélange ne dépasse pas 5° ; on a laissé ensuite monter la température en chauffant légèrement jusqu'à 35°.

On a coulé dans l'eau, filtré, lavé et cristallisé dans l'eau dans laquelle une partie est peu soluble.

Le produit de la nitration est constitué par un mélange de trois dérivés, dont l'un fusible à 157° et cristallisant en aiguilles jaune paille a été identifié avec la dinitro-p.-acétanisidine, décrite par Meldola et qui correspond à la formule



Grâce à l'obligeance de M. le Professeur Meldola qui nous en a envoyé un échantillon, il nous a été possible d'identifier ces deux produits d'une manière certaine.

Le second produit peut être séparé partiellement du premier en chauffant le produit brut de la nitration avec une quantité d'eau insuffisante pour tout dissoudre. Tandis qu'il se dépose par refroidissement un produit fusible de 128-131°, constitué par un mélange, le résidu de la dissolution dans l'eau après avoir été cristallisé dans l'acide acétique étendu (à 40 0/0) est en aiguilles jaune citron, F. 175°,5-176°,5.

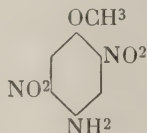
Les eaux-mères de cette cristallisation donnent par addition d'eau le produit fusible à 157°, dont nous venons de parler. On peut aussi séparer ces deux produits l'un de l'autre en dissolvant plusieurs fois le mélange dans l'alcool chaud qui laisse déposer en premier lieu par refroidissement le composé, F. 175°,5-176°,5. Celui-ci peut être purifié par cristallisation dans le benzène et dans l'acétone étendue ; il est très soluble dans l'acétone, assez

soluble dans l'acide acétique étendu et dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, le benzène et dans la ligroïne.

Ce produit constitue une *dinitro-acétanisidine*.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1328; N, 19^{cc},2, (15°, 724 mm.); Subst., 0^{gr},1168; N, 17^{cc},1 (13°,5, 717 mm.) — calculé pour C⁹H⁹O⁶N³: N 0/0, 16.47 — trouvé: N 0/0, 16.12; 16.27.

La seule dinitro-p.-anisidine encore inconnue jusqu'à présent, étant celle qui correspond à la formule:



on pouvait prévoir que le produit analysé dérivait de celle-ci.

Nous l'avons saponifié en le chauffant avec de l'acide sulfurique étendu et nous avons obtenu la dinitroanisidine correspondante qui cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne en aiguilles rouges, F. 153°.

Elle est faiblement soluble dans le benzène, insoluble ou très peu soluble dans la ligroïne, soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique; elle donne avec la solution de carbonate de soude, avec la lessive de soude étendue et l'ammoniaque, sans se dissoudre apparemment, une coloration violet rouge, qui passe au jaune sous l'influence de la chaleur.

Elle est facilement diazotable et son dérivé diazoïque fouruit avec saponification du groupe O.CH³, lorsqu'on le décompose par l'alcool, le dinitrophénol C⁶H³.OH.NO².NO² 1.2.5, F. 108°, dont il a déjà été question dans ce mémoire à propos de la détermination de la constitution d'un acide dinitroaminophénoxyacétique.

La nouvelle dinitroanisidine correspond donc bien à la formule de constitution ci-dessus indiquée.

Enfin, nous avons encore retiré des parties les moins solubles dans l'eau du produit de la réaction la base (F. 212° Meldola), qui correspond au dérivé acétylé de F. 157°; il y a donc eu saponification partielle, soit pendant la dissolution de l'acétanisidine dans l'acide sulfurique, soit pendant la nitration même.

Si l'on remplace dans la réaction précédente l'acide nitrique de D=1,4 par de l'acide nitrique de D=1,52, on obtient le même résultat.

Nous continuons ces recherches avec d'autres dérivés du p.-aminophénol.

N. B. — Les recherches qui concernent plus particulièrement la détermination de la constitution des acides dinitroaminophénoxyacétiques et de la nouvelle dinitroanisidine, ont été effectuées après le départ de M. A. Bucky, dont l'obligeante et active collaboration a dû être interrompue avant la fin complète de ce travail.

N° 168. — Azocyanamidés aromatiques ; par M. P. PIERRON

Comme on le sait par de nombreux travaux, les composés diazoïques ont une aptitude marquée à se fixer sur les groupements méthyléniques acides c'est-à-dire placés entre deux radicaux électro-négatifs. MM. Haller, Brancovici, Krukeberg, Marquart, Uhlmann, Favrel, ont montré qu'ils possèdent cette propriété notamment lorsque l'un des radicaux qui confèrent au méthylène son acidité est le cyanogène, et ils réussirent l'union des diazoïques avec les éthers cyanacétiques (1) et cyanacidylacétiques (2), pour ces derniers avec une décomposition partielle.

Il est d'autres groupements auxquels le voisinage d'un cyanogène prête un caractère électro-négatif : ainsi le résidu amidogène dans les cyanamides mono-atomiques, où il manifeste une nature acide beaucoup plus accentuée que chez la plupart des amides. Il était possible qu'en ce cas, comme pour les groupes méthyléniques cyanés, l'acidité ainsi acquise fût accompagnée de l'aptitude à réagir sur les diazoïques, que n'ont pas les amides.

Pour la cyanamide NH_2CN et les cyanamides monosubstituées grasses, méthylecyanamide, éthylecyanamide, cela n'est pas cependant. Mises au contact des diazoïques elles ne donnent aucune apparence de combinaison ; et soit en liqueur alcaline, soit en liqueur faiblement acide les deux corps restent intacts en présence.

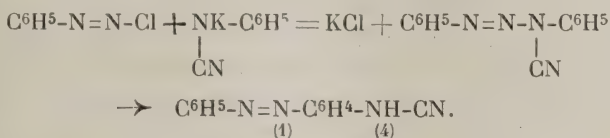
J'ai déjà signalé sommairement (3) qu'au contraire les cyanamides aromatiques donnent ainsi des composés paracyanamido-azoïques.

(1) HALLER, *C. R.*, t. 106, p. 1171. — KRUCKEBERG, *J. praktische chem.* (2) t. 47, p. 591. — HALLER et BRANCOVICI, *C. R.*, t. 116, p. 714. — MARQUART, *J. praktische chem.* (2), t. 51, t. 4517. — UHLMANN, *J. praktische chem.* (2) t. 52, p. 169. — FAVREL, *Bull.*, t. 17, p. 104.

(2) FAVREL, *Bull.*, t. 17, p. 202.

(3) *Bull.* t. 27, p. 785.

Préparation. — La marche à suivre pour préparer ces corps est comparable à celle qu'on adopte pour transformer les phénols en paraoxyazobenzols : on fait agir le diazoïque bien neutre sur une solution alcaline, sans excès de base, de la cyanamide. Le résidu diazoïque se fixe sur le groupement cyanamique, puis par une migration se porte sur le noyau en para. Si cette position ne se trouve pas libre, le diazocyanamidé qui s'est formé d'abord se détruit et l'on ne peut isoler ainsi ce composé.



Benzénazophénylcyanamide. — Si par exemple, on dissout dans 5^{gr},6 de potasse diluée à 500 cc. 12^{gr},5 de phénylcyanamide, et qu'on y verse lentement, après l'avoir refroidie à 0°, 14^{gr} de chlorure de diazobenzène bien neutre (1) on obtient aussitôt un précipité de couleur jaune brun ou chamois, dont la teinte en est plus claire au début, plus foncée à la fin ; en même temps, surtout au début, se manifeste un léger dégagement d'azote.

Le précipité, essoré après un repos d'une heure environ, est redissous dans un petit excès de potasse qu'il colore en brun rouge foncé. Cette solution saline, agitée avec un peu de benzène ou de noir animal, pour en éliminer quelques matières visqueuses, est reprécipitée ensuite par l'acide chlorhydrique dilué ; il est bon parfois d'en séparer les premières portions un peu goudronneuses. Souvent deux ou trois de ces dissolutions dans les alcalis et de ces reprécipitations sont nécessaires. Le produit est enfin cristallisé dans environ dix à douze fois son poids d'alcool bouillant.

On obtient ainsi 18 à 20 gr. d'un corps jaune cuivré en aiguilles aplaties ou lamelles allongées. La teinte des cristaux est plus rouge que celle de la matière précipitée amorphe : ils sont peu solubles dans le benzène et le chloroforme à froid, sensiblement à chaud, moyennement dans l'éther, à peu près insolubles dans l'eau qu'ils colorent cependant en jaune. Ils fondent à 163°.

C'est la benzénazoparaphénylcyanamide $\text{C}^6\text{H}^5\text{-N=N-C}^6\text{H}^4\text{-NH-CN}$.
(1) (4)

Analyse : N 0/0, 25.35 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{N}^4$: N 0/0, 25.25.

Propriétés. — Ce corps a des propriétés acides faibles : il se dis-

(1) Comme on le sait, on obtient aisément ces solutions neutres si l'on a soin d'employer un excès de nitrite dans la diazotation.

sout dans une molécule d'alcali en rouge brun : la solution ammoniacale abandonnée à l'air le dépose peu à peu. C'est une matière colorante : la solution aqueuse à 0^{gr},5 0/00 rendue légèrement ammoniacale teint en jaune la laine et la soie, ou le coton mordancé au tannin.

Il est relativement stable à la chaleur et, porté vers 100° pendant quelques instants, il ne se modifie pas : au dessus de cette température, il paraît se polymériser, et pour en obtenir nettement le point de fusion, il faut opérer rapidement.

Les alcalis n'ont pas sur lui d'action bien vive. On a pu le maintenir une demi-heure dans la potasse à 30 0/0 à l'ébullition et re-précipiter ensuite par l'acide acétique, sans constater de changement dans sa nature ; une cristallisation dans l'alcool lui fait reprendre sa forme et son point de fusion normal.

Hydratation. — Il peut être dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et en être séparé par l'eau sans subir de modification, à condition d'opérer cette séparation de suite ; sinon, rapidement, ou plus lentement, en présence d'acide étendu, il s'hydrate, mais sans subir de perte d'azote. Cette transformation est activée par l'ébullition.

Ainsi, 5 gr. en ont été dissous dans 100 gr. d'alcool mêlé de 30 gr. d'acide chlorhydrique concentré, et abandonnés 60 heures à la température du laboratoire ; puis l'alcool fut évaporé et le résidu, additionné d'eau et lavé jusqu'à neutralité ; il égalait 5 gr. environ. Ce produit cristallise assez facilement dans l'alcool, en aiguilles plates jaunes à bel éclat mordoré fusibles à 231° ; il est peu soluble dans le benzène et le chloroforme, un peu davantage dans l'éther. Il résiste à une ébullition assez prolongée avec la potasse à 20 0/0, ne se dissout pas dans les alcalis ni dans les acides étendus ; pourtant, il paraît capable de s'unir avec les acides concentrés en des combinaisons instables que détruit l'eau. Par ses propriétés et sa composition, il paraît être la benzénazoparaphénylurée $C^6H^5-N=N-C^6H^4-NH-CO-NH^2$.

(1)

(4)

Analyse : N 0/0, 23.19 — calculé pour $C^{13}H^{12}ON^4$; N 0/0 23.17.

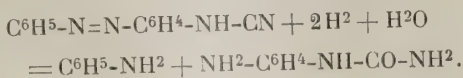
Benzoylation. — Comme les cyanamides aromatiques, la benzénazophénylcyanamide donne aisément des dérivés alcoylés ; 4,5 gr. ayant été dissous dans une molécule de potasse, 1,2 gr, étendue à 10 0/0, ont été ensuite évaporés à sec sous pression réduite et le résidu pulvérisé, mis en suspension dans du benzène sec contenant une molécule de chlorure de benzoyle 2,9 gr. Le tout fut mis à l'ébullition jusqu'à disparition de ce dernier réactif. Le

dissolvant contient alors en suspension et partiellement en dissolution un produit jaune orangé, qu'on en sépare en laissant évaporer le benzène. On lave alors par les alcalis faibles où il est insoluble, et recueille 5^{gr},5 à 6 gr. d'une matière qui cristallise de l'alcool bouillant en petits prismes rouges orangés transparents, courts et durs, fusibles à 191°, dont la composition est celle de la benzénazoparaphénylbenzoylcyanamide $\text{C}^6\text{H}^5\text{-N}=\text{N}-\text{C}^{(1)}\text{H}^4\text{-N}^{(4)}\text{<}\begin{matrix} \text{CO.C}^6\text{H}^5. \\ \text{CN} \end{matrix}$.

Analyse : N 0/0, 17.26 — calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{ON}^4$: N 0/0, 17.18.

Un dérivé acétylé s'obtient de même.

Réduction. — La benzénazoparaphénylcyanamide est sensible comme les azoïques aux actions réductrices et se comporte comme eux sous leur influence. Elle fixe de l'hydrogène se rompt à la double liaison en deux amines : aniline et paramidophénylcyanamide, qui, par l'acidité du milieu où l'on doit opérer, s'hydrate en paramidophénylurée.



Une solution alcoolique bouillante de 2^{gr},5 en fut mêlée de 12 gr. de chlorure stanneux dissous dans 30 cc. environ d'acide chlorhydrique concentré : elle fut décolorée assez rapidement. L'alcool étant distillé, puis l'étain précipité par un courant d'hydrogène sulfuré, le résidu aqueux fut traité par la potasse caustique concentrée. Aussitôt des gouttes huileuses à odeur d'aniline se séparent : c'est en effet de l'aniline qui est caractérisée après entraînement à la vapeur d'eau par formation d'acétanilide fusible à 112°. Le poids de ce produit atteint 1^{gr},1. La solution alcaline, évaporée lentement au bain-marie presque à sec, est épuisée au benzène et celui-ci abandonne à l'évaporation 1^{gr},2 à 1^{gr},3 de tablettes incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, peu dans l'éther et le benzène, qui sont assurément le paramidophénylurée de Schiff et Ostrogovich (1) car elles fondent à 129° et en solution dans l'eau, donnent par le bromure de cyanogène la paracyanamidophénylurée en aiguilles fondant à 255° (2).

Ces diverses propriétés indiquent assez que le corps issu de la copulation du diazobenzène et de la phénylcyanamide, ayant les caractères d'une cyanamide primaire monoatomique et d'un dé-

(1) *Liebigs. Ann.* t. 293, p. 275.

(2) *Bull.*, t. 27, p. 725 p. 275.

rivé para-azoïque est bien la benzénazoparaphénylcyanamide, cyanamide du paramidoazobenzène.

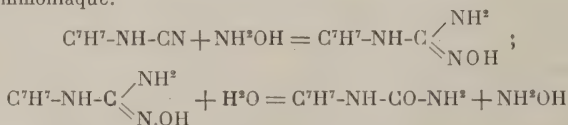
L'action de l'hydroxylamine le montre encore mieux.

Action de l'hydroxylamine. — En dissolvant en effet dans 50 cc. d'alcool 2^{gr}.4 du produit, en y ajoutant 0,6 gr. de potasse assez concentrée, pour en former le sel correspondant, puis 0,8 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous, à froid et par petites portions, enfin en laissant le tout à la température du laboratoire pendant trois jours, on obtient après évaporation de l'alcool sous pression réduite, un résidu qui repris au benzène lui abandonne environ 0,3 gr. d'un corps jaune cristallisé en aiguilles, plus soluble dans l'alcool que dans le benzène et le chloroforme, un peu soluble aussi dans l'éther, insoluble dans l'eau et fusible à 126°; par l'acide chlorhydrique, il donne un chlorhydrate en petites aiguilles violettes et par le chlorure mercurique alcoolique des faisceaux d'aiguilles jaunes (1). C'est de l'amidoazobenzène. Le reste est constitué par de la benzénazoparaphénylurée fondant à 231° après recristallisation dans l'alcool (2). Ainsi le corps est un bien dérivé immédiat du paramidoazobenzène.

(1) *D. ch. G.*, t. 30, p. 1415 — (Hantzsch et Perkin).

(2) Cette action sur l'hydroxylamine paraît être commune aux cyanamides aromatiques. Ainsi de la paratolylcyanamide (10 gr.) ayant été mise en contact avec du chlorhydrate d'hydroxylamine en excès (7 gr.) et du carbonate de soude dans l'alcool à 80 0/0, laissa déposer après deux ou trois jours des cristaux de paratolylurée fusibles à 181° dont la quantité augmenta encore quelque temps : en même temps se dégageaient de l'azote et de l'acide carbonique. De l'ammoniaque apparaît dans la liqueur. Le dépôt paraissant achevé, l'alcool fut évaporé. Le résidu était en grande partie de la paratolylurée; mais on en sépara, soit par un lavage au benzène, soit par épuisement à l'acide chlorhydrique faible de la paratoluidine (0,7 gr.) tandis que la quantité d'urée recueillie atteignait un total de 9 gr.

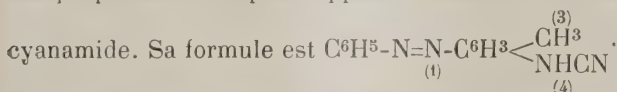
La formation d'urée dans ces conditions est explicable, si l'on admet qu'il se forme d'abord un homologue de l'oxyguanidine de Prætorius de Seidler (*J. praktische Chem.* (2) t. 21, p. 132) qui se détruirait ensuite, en libérant de l'hydroxylamine parmi les produits de destruction de laquelle se trouvent l'azote et l'ammoniaque.



La formation de l'amine est moins compréhensible; elle semble due aussi à une action directe de l'hydroxylamine sur la cyanamide; car l'urée ne peut se détruire dans les conditions de cette expérience, et l'hydroxylamine est sans action sur elle; ou bien elle provient d'un mode de décomposition spécial de l'oxyguanidine intermédiaire.

Synthèse. — Cette constitution est encore confirmée par voie de synthèse: la benzénazoparaphénylcyanamide est reproduite directement à partir du paramidoazobenzène en le soumettant à l'action du chlorure ou du bromure de cyanogène. On dissout, par exemple, 10 gr. de paramidoazobenzène dans 150 cc. d'alcool et y introduit à froid 3,25 gr. de chlorure de cyanogène. Après vingt-quatre heures, l'odeur de celui-ci est en grande partie disparue. Le liquide est additionné de potasse en excès et l'alcool évaporé. Il cristallise du paramidoazobenzène non modifié, 6 à 7 gr. ; mais la potasse qui le baigne reste colorée fortement en rouge brun, et, saturée par l'acide acétique, dépose deux à trois grammes de paracyanamidoazobenzène fondant à 163°, comme celui qu'a livré la copulation et comme lui donnant une urée fusible à 231°.

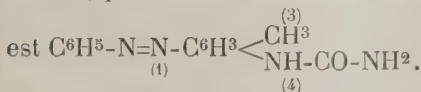
Benzenazoorthotolylecyanamide. — L'orthotolylecyanamide traitée par le chlorure de diazobenzène dans les conditions où l'a été la phénylcyanamide fournit la benzenazoorthotolylecyanamide 1.4. en aiguilles aplaties se feutrant en paillettes jaunes fusibles à 159°, qu'on obtient assez pures par cristallisation dans l'alcool bouillant. Les propriétés et l'aspect rappellent ceux de la benzenazophénylcyanamide. Sa formule est



Analyse : N 0/0, 23.27 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{N}^4$: N 0/0 23.72.

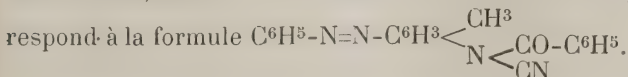
Ce corps est reproduit en soumettant la benzenazoorthotoluidine de Mehner (2), en solution alcoolique à l'action du bromure de cyanogène avec ou sans addition de bicarbonate de soude.

Son urée obtenue par ébullition avec l'acide chlorhydrique est en aiguilles aplaties mordorées brillantes, solubles dans l'alcool, peu dans le benzène et l'éther, fusibles à 207°. Sa formule



Analyse : N 0/0, 21.87 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{ON}^4$: N 0/0, 22.05.

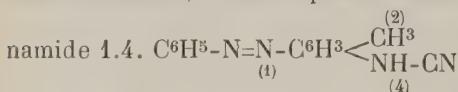
Enfin le dérivé benzoylé, en beaux prismes orangés courts et durs, insolubles dans l'eau, peu solubles dans le benzène et le chloroforme, assez dans l'alcool, fond à 141°. Sa composition cor-



Analyse : N 0/0, 16.51 — calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{ON}^4$: N 0/0, 16.47

(2) MEHNER, J. *praktische chem.* (2) t. 65, p. 401.

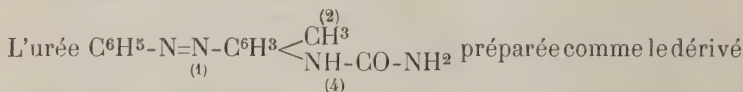
Benzènazométatolylycyanamide.— La métatolylycyanamide fournit pareillement un azoïque avec le diazobenzène. Le nouveau corps est en aiguilles jaune clair souples qui, cristallisées dans l'alcool coupé de deux volumes d'eau à l'ébullition, fondent à 118°-119° par un chauffage lent ; au contraire elles fondent déjà à 105° si on les porte brusquement à cette température ; elles se dissolvent dans les alcalis en rouge plus clair que les azocyanamides précédentes ; comme celles-ci, le benzène, l'éther les dissolvent peu, l'alcool très facilement, l'eau à peine. C'est la benzènazométatolylycyanamide 1.4.



Analyse : N 0/0, 23.13 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{N}^4$: N 0/0, 23.72.

La tendance à la polymérisation y est très marquée et, après une exposition un peu prolongée à la température de 100°, le point de fusion se relève à 152°, sans doute par formation d'une méla-mine qui n'a pas été étudiée de plus près.

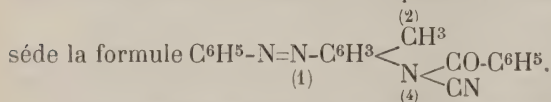
La benzènazométatolylycyanamide, comme son isomère ortho a été reproduite en cyanant directement et par le même procédé la benzènazométatoluidine de Mehner.



orthotolylé est en petites aiguilles souples sans éclat, de teinte terne, insoluble dans l'eau, peu solubles dans le benzène, le chloroforme et l'éther, assez dans l'alcool où on les fait cristalliser. Elle fond à 186°.

Analyse : N 0/0, 22.01 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{ON}^3$: N 0/0, 22.05.

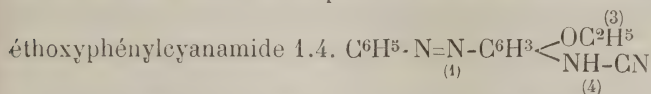
Un dérivé benzoylé, existe aussi, en grandes aiguilles flexibles d'une belle couleur orangée, solubles dans l'alcool, peu dans le benzène ou l'éther. Son point de fusion est 134°. Il pos-



Analyse : N 0/0, 16.49 — calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{ON}^4$; N 0/0, 16.47.

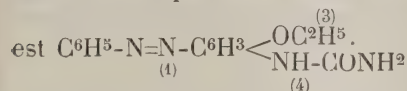
Benzènazorthoéthoxyphénylycyanamide.— L'orthoéthoxyphénylycyanamide se comporte à l'égard du chlorure de diazobenzène comme les cyanamides simples. Le composé qui naît de leur réaction a les propriétés et l'aspect des corps de même nature qui viennent d'être décrits. Il est bon pour l'avoir pur, de le précipiter de ses solutions alcalines en présence de leur demi-volume

d'alcool, sinon il est souvent pâteux. Cristallisé dans l'alcool ou dans la ligroïne bouillante mêlée de benzène, il est en aiguilles plates jaunes orangées fusibles à 121°, solubles dans l'alcool, moins dans le benzène, peu dans le pétrole, l'éther ou le chloroforme, presque insolubles dans l'eau. Sa composition est celle de la benzénazoortho-



Analyse : N 0/0, 20.78 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{ON}^4$: N 0/0, 21.05.

Il en existe une urée qu'on en tire comme les urées des précédentes azocyanamides, cristallisée dans le benzène contenant une trace d'alcool, elle offre l'aspect d'aiguilles fines jaune clair, solubles dans l'alcool, peu dans le benzène et l'éther, dont la constitution



Analyse : N 0/0, 19.40 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{O}^2\text{N}^4$: N 0/0, 19.72.

Benzénazo- α -naphtylcyanamide. — Il est possible d'obtenir aussi des dérivé analogues de l' α -naphtylcyanamide. La benzénazo- α -naphtyl-cyanamide $\text{C}^6\text{H}^5\text{-N}=\text{N}-\underset{(1)}{\text{C}^{10}\text{H}^6}\text{-NH-CN}$ n'a pu être obtenue cristallisée. Lorsqu'elle se précipite au moment de sa formation, ou dans

la saturation de ses sels alcalins par les acides, elle a l'aspect d'une masse gélatineuse, qui en séchant devient une poudre amorphe rouge violacée, presque noire, à reflet verts. Insoluble dans l'eau, elle est un peu soluble dans le chloroforme, le benzène et l'éther, et assez abondamment dans l'alcool et l'acétone ; mais elle se dépose de ces solutions sans revêtir la forme cristalline. Dans sa dessiccation, elle retient énergiquement de l'eau. Séchée par exemple dans l'exsiccateur à vide au dessus de l'acide sulfurique, elle retient environ douze pour cent de son poids d'eau, qu'elle ne perd qu'à l'étuve à 80-90°. Elle fond en se décomposant vers 176-180°.

Comme les précédentes, elle a été reproduite à partir de l'azamidé 1.4. correspondant de Bamberger et Schiefferlin (1), ce qui fixe sa constitution.

Analyse : N 0/0, 19.92 — calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{12}\text{N}^4$: N 0/0 20.58.

Elle fournit une urée $\text{C}^6\text{H}^5\text{-N}=\text{N}-\underset{(1)}{\text{C}^{10}\text{H}^6}\text{-NH-CO-NH}^2$, cristallisée en petites aiguilles rouges orangées, souples, solubles dans

(1) BAMBERGER et SCHIEFFERLIN. *D. ch. G.*, t. 22, p. 368.

l'alcool dont elles cristallisent aisément, solubles aussi dans l'acétone, peu dans le benzène et insolubles dans l'eau. On l'obtient en cristaux plus nets encore de la pyridine où elle est fort soluble ; elle retient alors de la pyridine de cristallisation qu'elle perd très lentement à température ordinaire en changeant un peu d'aspect. Elle fond à 253° par projection :

Analyse (1): N 0/0, 19.10 — calculé pour $C^{17}H^{14}ON^4$: N 0/0, 19.31.

Ainsi, dans tous ces composés, le groupement azoïque s'est placé, lors de leur formation, en position 4 sur le noyau par rapport au groupe cyanamique. Il y a lieu de croire cependant, comme cela a été mentionné au début de ces lignes, que le diazoïque se fixe d'abord sur l'azote voisin du cyanogène et qu'il y a de cette manière formation d'un diazocyanamidé comme $C^6H^5-N=N-N-\overset{\overset{CN}{|}}{C^6H^5}$.

qui se transpose presque aussitôt en para. Diverses observations conduisent à cette hypothèse : presque toujours on remarque un dégagement d'azote durant la copulation, bien que les azocyanamidés recueillis soient stables, et que la température soit maintenue assez bas pour que le diazobenzène ne puisse se décomposer ; les premières portions du précipité sont moins colorées que les suivantes, et se foncent par la suite ; enfin et surtout, les cyanamides para-substituées se comportent à l'égard des diazoïques d'une manière toute différente des autres.

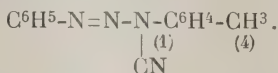
Si, par exemple, on dissout 13,5 gr. de paratolylcyanamide dans 5^{gr},7 de potasse diluée et qu'en les maintenant à 0° on y verse 14,3 gr. de chlorure de diazobenzène bien neutre (2) à cette même température, il se précipite aussitôt un corps jaune brun d'apparence pulvérulente ; mais dès sa formation il dégage de l'azote et se rassemble en grumeaux pâteux, noirs ou bruns très foncés, qui peu à peu durcissent en une matière compacte poreuse, friable, brun noir. Parfois, et même à 0°, de petites explosions se produisent dans les masses en décomposition. Pour éviter qu'en examinant le résultat de cette réaction, il ne restât mélangées aux produits des quantités appréciables de quelqu'un des réactifs, on séparait des eaux mères, soit par filtration sur un entonnoir glacé, soit à l'aide de baguettes de verre, le précipité, dès qu'il était obtenu, et l'abandonnait après un lavage sommaire, jusqu'à ce

(1) On a opéré sur la matière séchée à 100°.

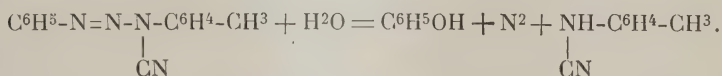
(2) Préparé avec 9,5 gr. d'aniline.

que le dégagement gazeux eût cessé, dans de l'eau distillée froide. Celle-ci contenait alors de la paratolylcyanamide, 1,1 gr. et de la paratolylurée 2,4 gr. qu'on isolait par évaporation du liquide dans le vide et séparait l'une de l'autre par un lavage aux alcalis où se dissout la première seule. La partie solide était de son côté traitée par une lessive alcaline et la colorait en rouge, en laissant un reste insoluble; acidulée par l'acide chlorhydrique dilué. La liqueur déposait un corps jaune rouge cristallisant dans l'alcool et fondant à 152°, du paraoxyazobenzène, 2,6 gr; dans les eaux mères de cette précipitation, se retrouvait par évaporation prudente de la paratolylcyanamide 1,6 gr. Le résidu laissé par l'alcali était partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool, mais on ne put en retirer aucun produit défini par ces dissolvants; ceux-ci laissent finalement une masse charbonneuse, noire, assez considérable, à peu près insoluble, 12 à 15 gr.

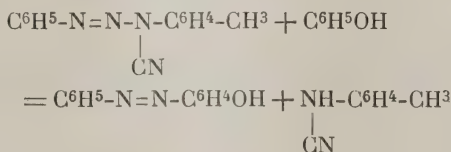
Il est très vraisemblable que le corps précipité dès le mélange des réactifs est la benzènediazoparatolylcyanamide, homologue supérieur aromatique de la benzèneazocyanamide de Wolff et Lindenhayn (1) et des diazocyanamides entrevues dans la préparation des azocyanamides qui précèdent, ou leur isomère :



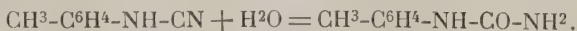
Celui-ci au contact de l'eau se décomposerait en azote, phénol et tolylcyanamide.



Le phénol libéré réagirait sur la diazocyanamide comme il réagit sur les diazoamidés et donnerait de nouveau de la cyanamide avec du paraoxyazobenzène :



La cyanamide séparée dans l'une ou l'autre de ces réactions s'hydraterait pour sa part en tolylurée.



(1) *D. ch. G.*, t. 37, p. 2374.

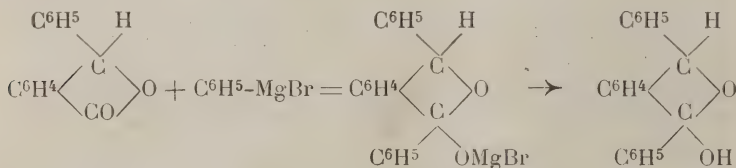
De la sorte, s'expliquerait, par cette hypothèse d'un diazocyanamidé, la présence des divers corps définis trouvés dans les produits ultimes de cette copulation.

La métaxylylcyanamide où la position 4 par rapport à l'azote fonctionnel est occupée, et la paraéthoxyphénylcyanamide présentent des réactions semblables. Pourtant il ne paraît pas entièrement impossible de préparer d'autres diazocyanamidés parasubstitués plus stables. Quant à la β -naphtylcyanamide, son action sur les diazoïques paraît plus compliquée et se trouve actuellement à l'étude.

N° 169. — Contribution à l'étude des dérivés α,α' -arylés du benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furfurane. (4^e partie); par MM. A. GUYOT et J. CATEL.

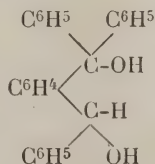
Action du bromure de phénylmagnésium sur la monophénylphtalide.

Le bromure de phénylmagnésium réagit sur la monophénylphtalide de deux façons différentes suivant les conditions de l'opération. Dans le cas où la monophénylphtalide est toujours en excès vis-à-vis de l'organo-magnésien, la réaction se passe d'après l'équation suivante :



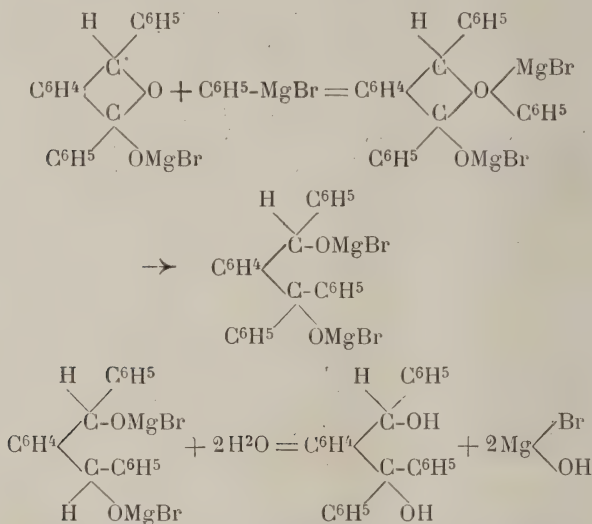
mais il n'en n'est plus de même si on fait réagir le monophénylphtalide sur l'organo-magnésien en excès. La réaction se passe dans un tout autre sens et conduit à l'o.benzhydryl-triphényl-carbinol.

Action de la monophénylphtalide sur un excès de bromure de phénylmagnésium : o.benzhydryl-triphényl-carbinol :



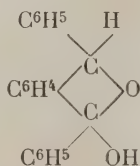
— Dans un ballon contenant une solution étherée de bromure de

cule d'organo-magnésien. Toutefois la formation presque quantitative d'o.benzhydryltriphénylcarbinol dans ces conditions nous autorise à considérer comme très vraisemblable la fixation de cette molécule sur l'atome d'oxygène furfuranique suivie d'une rupture ultérieure du noyau furfuranique conformément aux équations :



Cette interprétation est entièrement calquée sur celle admise par Grignard (1) pour expliquer la formation d'alcool butylique dans l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur l'oxyde d'éthylène.

Action du bromure de phényl-magnésium sur un excès de monophényl-phtalide. Diphényl-oxy- α . α' -benzo- β . β' -dihydro- α . α' -furfurane :



— Les meilleurs conditions de préparation sont réalisées en faisant tomber la solution éthérée de bromure de phényl-magnésium dans une solution benzénique de monophényl-phtalide. Dans ce

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 29, p. 944.

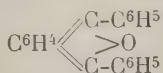
cas il ne se forme pas de précipité et une ébullition de quelques instants suffit pour achever la condensation.

Le produit de la réaction se déshydratant avec la plus grande facilité, il est nécessaire de décomposer l'organo-magnésien en le versant sur de la glace, de n'ajouter que la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique, et de laver la solution éthérobenzénique avec de la soude pour éliminer les dernières traces d'acide minéral. Ces précautions sont indispensables si l'on veut éviter la formation du produit de déshydratation. La solution éthérobenzénique concentrée abandonne par refroidissement une masse cristalline légèrement jaunâtre qui constitue le diphényl-oxy-benzo-dihydro-furfurane impur.

Le diphényl-oxy-benzo-dihydro-furfurane cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles blanches solubles dans la plupart des véhicules organiques. Ce qui constitue son caractère dominant c'est son extrême tendance à perdre une molécule d'eau en donnant un produit de déshydratation d'un jaune intense qui sera étudié plus loin. Il commence à jaunir à la température ordinaire et la déshydratation est complète par simple dessiccation à l'étuve ou mieux par ébullition de ses solutions acétiques. Cette circonstance nous a empêché de lui assigner un point de fusion.

Analyse. — (I) 0^{gr},2668 de substance ont donné 0^{gr},1169 d'H²O et 0^{gr},8145 de CO²; (II) 0^{gr},2634 ont donné 0^{gr},1403 d'H²O et 0^{gr},8636 de CO² — calculé pour C²⁰H¹⁶O²; C 0/0, 83.33. H, 5.66 — trouvé: C 0/0, 83.11 et 83.26; H, 5.50 et 4.87.

Diphényl-α.α'-benzo-β.β'-furfurane :

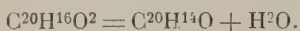


— Ce composé est le produit de déshydratation du précédent.

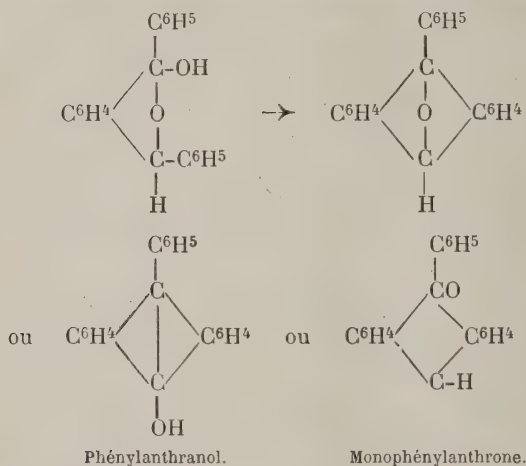
A la température ordinaire cette transformation s'effectue déjà lentement; à l'étuve à 90° la déshydratation est intégrale en peu de temps. Cependant le meilleur procédé de préparation est d'ajouter à une solution alcoolique ou acétique de diphényl-oxy-benzo-dihydro-furfurane un peu d'acide chlorhydrique ou sulfurique. La liqueur se remplit aussitôt de superbes feuilletés jaunes fondant à 125° répondant à la formule centésimale C²⁰H¹⁴O et qui constituent le diphényl-benzo-furfurane.

Analyse. — 0^{gr},2952 de substance ont donné 0^{gr},1386 d'H²O et 0^{gr},9548 de CO² — calculé pour la formule C²⁰H¹⁴O : C 0/0, 88.89; H, 5.19 — trouvé : C 0/0, 88.21; H, 5.21.

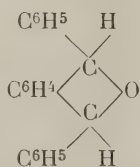
Constitution, — L'analyse montre que ce corps dérivé du précédent par perte d'une molécule d'eau.



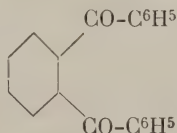
On pourrait expliquer le mécanisme de cette déshydratation de différentes façons et concevoir entre autres hypothèses un départ d'une molécule d'eau avec formation d'un noyau anthracénique :



mais le point de fusion peu élevé du nouveau corps (125°), le fait qu'il se transforme sous l'influence de l'amalgame de sodium en diphenyl- $\alpha.\alpha'$ -benzo- $\beta.\beta'$ -dihydro- $\alpha.\alpha'$ -furfurane (P.F.95°) dont la constitution :

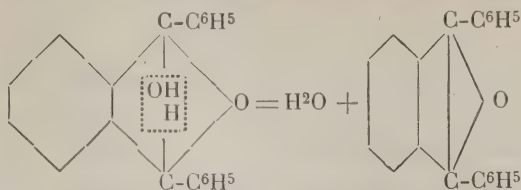


n'est pas douteuse car nous en donnerons plus loin un autre mode de formation, et surtout sa transformation facile et quantitative en o.dibenzoylbenzène.

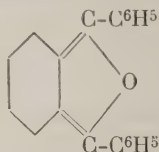


par oxydation de ses solutions acétiques au moyen du bichromate

de potassium excluent l'hypothèse d'un noyau anthracénique et nous conduisent à représenter sa formation d'après l'équation :



ou mieux



Nous admettons de préférence la structure o.quinonique qui rend mieux compte de la forte coloration et de la fluorescence du produit en solution.

Le diphényl-benzo-furfurane se présente sous forme d'aiguilles jaunes, solubles dans la plupart des dissolvants organiques, avec une magnifique fluorescence verte. Soumis à l'action des oxydants, (le bichromate de potassium en solution acétique par exemple) il se transforme immédiatement et quantitativement en o.dibenzoylbenzène. L'amalgame de sodium fixe H² sur la molécule en donnant le diphényl-benzo-dihydrofurfurane. Nous avons remarqué qu'une solution benzénique ou alcoolique jaune fluorescente de diphénylbenzofurfurane abandonnée dans un cristalliseur ne tarde pas à se décolorer et à laisser déposer une poudre cristalline blanche. En analysant ce phénomène, nous avons reconnu qu'il était assez complexe, que l'air et la lumière agissaient simultanément et qu'il y avait lieu d'étudier simultanément puis concomitamment l'action de ces deux agents.

Action de la lumière à l'abri de l'air (1) Nous nous sommes servis de solutions benzéniques ou alcooliques saturées à froid de diphényl-benzo-furfurane dont nous remplissons aux trois quarts des tubes à essais préalablement étirés. Nous chassons l'air par ébullition et fermions le tube d'un trait de chalumeau à sa partie étranglée. Après quelques minutes d'exposition au soleil la solution perd sa forte fluorescence, ne tarde pas à se décolorer pres-

(1) Ces expériences ont été faites en juin et en juillet époque de l'année où la lumière solaire est très riche en rayons chimiques. Il est probable que les phénomènes observés auraient été moins nets en hiver.

que complètement, puis dépose un précipité blanc cristallin dont la quantité augmente avec le temps. Le précipité récolté par essorage est lavé à l'alcool, séché sous une cloche à acide sulfurique et analysé.

Analyse. — 0^{gr},2886 de substance ont donné 0^{gr},1349 d'H²O et 0^{gr},9331 de CO² — calculé pour C²⁰H¹⁴O : C 0/0, 88.89 ; H, 5.19 — trouvé : C 0/0, 88.18 H, 5.19.

Comme le montre cette analyse le nouveau corps répond à la formule C²⁰H¹⁴O et présente par conséquent la même formule centésimale que le diphényl-benzo-furfurane dont il dérive ; il reproduit d'ailleurs ce dernier par simple fusion ou même par ébullition prolongée de ses solutions.

Il se présente en petits cristaux blancs, légèrement jaunâtres, extrêmement peu solubles dans la plupart des véhicules organiques et sans point de fusion défini. Son point de fusion véritable est certainement beaucoup plus élevé que celui du diphényl-benzo-furfurane ; mais le corps jaunit longtemps avant de fondre et se transforme plus ou moins complètement en diphényl-benzo-furfurane de sorte que le point de fusion observé varie avec la rapidité avec laquelle on le détermine, tend vers celui du diphényl-benzo-furfurane et coïncide avec lui quand on élève la température assez lentement pour que la transformation soit complète.

Constitution. — L'action de la lumière sur les composés organiques a fait l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Les phénomènes observés sont très variés et souvent fort complexes. Le cas le plus simple est celui où il ne se forme qu'un seul corps qui présente nécessairement la même composition que le produit primitif.

C'est précisément le cas étudié ici. La lumière ne peut alors agir que de deux façons, ou par transposition moléculaire, ou par polymérisation.

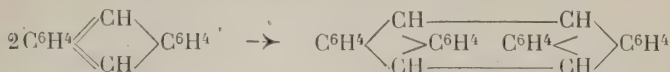
La transposition de l'aldéhyde o-nitro-benzoïque en acide o-nitroso-benzoïque :



récemment observée par MM. Ciamiciam et Silber (1) est un

(1) *D. chem. G.* 1901 t. 34, p. 2040.

exemple des plus caractéristiques de transposition moléculaire, et la transposition de l'anthracène en para-anthracène :

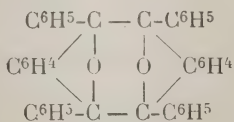


est l'exemple le plus connu de polymérisation.

Tandis qu'il n'est plus possible de remonter au produit primitif dans le cas d'une transposition moléculaire la réaction est réversible lorsque l'action de la lumière a provoqué une simple polymérisation et cette réversibilité permet de distinguer entre les deux cas.

L'action de la lumière sur le diphényl-benzo-furfurane rentre dans ce dernier cas puisque le phénomène est réversible et qu'on régénère le produit primitif par simple fusion. Toutefois l'insolubilité presque absolue du produit dans tous les dissolvants essayés ne nous a pas permis de déterminer son degré de polymérisation.

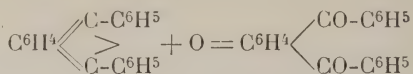
La formule de constitution suivante établie par analogie avec la transformation d'anthracène en para-anthracène nous paraît la plus vraisemblable :



Action de l'air à l'abri de la lumière. — Nous nous sommes servi de solutions benzénique ou alcoolique de diphényl-benzo-furfurane que nous avons soumis à l'action de l'air à l'abri de la lumière dans des cristallisoirs ou mieux dans des fioles coniques. Dans ce dernier cas l'opération pouvait être prolongée plus longtemps ; on évitait aussi l'évaporation rapide du dissolvant. Au bout d'un temps assez long la fluorescence et la coloration de la solution disparaissaient complètement, et il se déposait si la solution était assez concentrée des cristaux blancs, présentant le point de fusion (146°), la composition centésimale et les propriétés de l'o-dibenzoyl-benzène avec lequel nous avons pu l'identifier complètement. La transformation est intégrale.

Analyse. — 0^{gr},2925 de substance ont donné 0^{gr},1275 d'H²O et 0^{gr},8940 de CO² — calculé pour la formule C²⁰H¹⁴O² ; C 0/0, 83.92 ; H, 4.89 — trouvé : C 0/0, 83.35 ; H, 4.84.

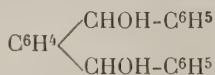
Il y a donc eu simplement oxydation au contact de l'air du diphényl-benzo-furfurane en o-dibenzoyl-benzène :



Dans le cas où l'oxydation s'effectue en solution alcoolique, nous avons observé que la liqueur dégage une forte odeur de reinette révélant ainsi la présence d'aldéhyde éthylique que nous avons pu caractériser par le réactif de Schiff. Une goutte de la solution alcoolique ajoutée à ce réactif y fait aussitôt apparaître une coloration violette intense. Il y a donc eu oxydation simultanée d'alcool en aldéhyde en vertu d'un mécanisme d'entraînement dont on connaît aujourd'hui de nombreux exemples.

Action simultanée de l'air et de la lumière. — Ici encore il y a oxydation du diphényl-benzo-furfurane en o dibenzoyl-benzène et la lumière n'agit que pour activer l'oxydation qui est complète en quelques jours.

Ortho-dibenzhydryl-benzène :



Ce corps résulte de l'action de l'amalgame de sodium sur le diphényl-oxy-dihydro-furfurane en solution dans l'alcool méthylique. On chauffe au réfrigérant ascendant une solution alcoolique de diphényloxy-benzo-dihydro furfurane fraîchement préparé en présence d'un large excès d'amalgane de sodium.

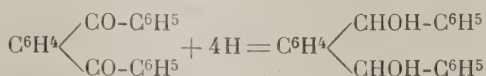
Il est indispensable d'employer du diphényl-oxy-benzo-dihydro-furfurane fraîchement préparé. Nous avons vu en effet que ce produit se déshydrate avec la plus grande facilité même à température ordinaire. Or, ce produit de déshydratation fournit par réduction un tout autre composé et on s'exposerait en négligeant cette précaution à obtenir un mélange des deux produits de réduction dont la séparation serait très pénible.

La fin de la réaction étant difficile à saisir et l'expérience ayant montré qu'on ne s'expose pas à obtenir des produits de réduction plus avancés en prolongeant l'ébullition il est commode de maintenir l'ébullition pendant vingt quatre heures, temps plus que nécessaire pour que la réduction soit pratiquement terminée.

La solution alcoolique est alors séparée par décantation de l'amalgame en excès, concentrée de moitié par distillation et addi-

tionnée d'eau avec précaution jusqu'à trouble laiteux persistant. Le nouveau produit se dépose par refroidissement sous forme d'une poudre cristalline légèrement jaunâtre que l'on fait avantageusement recristalliser dans l'alcool à 80 0/0.

Signalons également un autre mode de formation qui consiste à réduire exactement dans les mêmes conditions opératoires l'o-dibenzoyl-benzène. Ce dernier fixe quatre atomes d'hydrogène conformément l'équation :

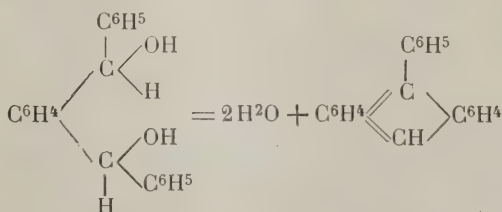


Nous ne faisons que mentionner ce procédé car l'o-dibenzoyl-benzène ayant été préparé, comme on le verra plus loin, en parlant de diphényl-oxy-benzo-dihydro-furfurane, il est plus avantageux de réduire directement ce dernier composé que de passer par la transformation préalable en o. dibenzoyl-benzène. Ce mode de formation en partant d'o. dibenzoyl-benzène est cependant intéressant à signaler, car il établit d'une façon certaine la formule de constitution que nous avons assignée au produit réduit.

Analyses. — (I) 0^{gr},2803 de substance ont donné 0^{gr},1610 d'H²O et 0^{gr},8531 de CO²; (II) 0^{gr},2787 ont donné 0^{gr},1618 d'H²O et 0^{gr},8452 de CO² — calculé pour la formule C²⁰H¹⁸O²; C 0/0 82.76 H, 6.20 — C 0/0, 82.71 et 83.00; H, 6.45 et 6.38.

L'o-dibenzhydryl-benzène se présente sous formes de petits cristaux blancs légèrement jaunâtres, solubles dans la plupart des véhicules organiques, fondant à 128°.

Action des déshydratants. — L'o-dibenzhydryl-benzène traité par l'acide sulfurique concentré dans les conditions décrites dans un précédent mémoire pour la préparation du diphénylanthracène (1) fournit quantitativement le phényl-anthracène.

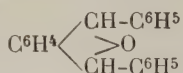


Le sens de la réaction change complètement si l'on emploie

(1) A. GUYOT et J. CATEL, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 35, p. 560.

l'acide chlorhydrique comme déshydratant et on obtient le diphényl-benzo-dihydro-furfurane.

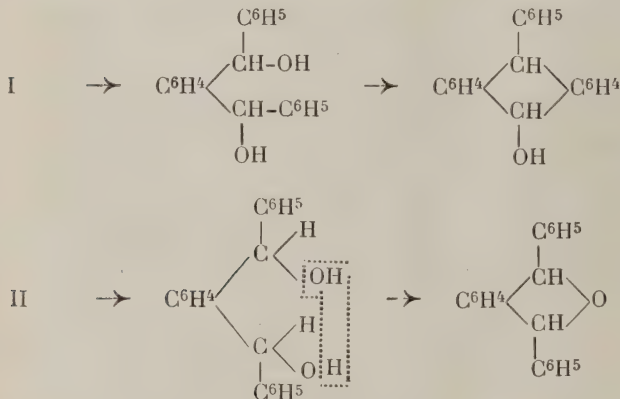
Diphényl- α, α' -benzo- β, β' -dihydro- α, α' -furfurane.



A une solution chaude d'o. dibenzhydryl-benzène dans l'acide acétique on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique puis on continue à chauffer au bain-marie. Après addition d'eau et par refroidissement la liqueur se remplit de petits cristaux que l'on fait recristalliser dans l'acool bouillant.

Analyses. (I) 0^{gr},2940 de substance ont donné 0^{gr},1574 d'H²O et 0^{gr},9466 de CO²; (II) 0^{gr},2795 ont donné 0^{gr},1509 d'H²O et 0^{gr},8976 de CO² — calculé pour la formule C²⁰H¹⁶O : C 0/0 88.23; H, 5.88 — trouvé : C 0/0, 87.81 et 87.58; H, 5.95 et 6.00.

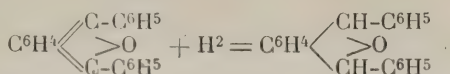
Le produit dérive donc de l'o-dibenzhydryl-benzène par soustraction d'une molécule d'eau C²⁰H¹⁸O² = C²⁰H¹⁶O + H²O; Mais on peut interpréter de deux façons le mécanisme de cette déshydratation :



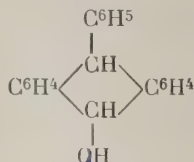
Le fait que l'on reproduit le diphényl-benzo-dihydro-furfurane par l'action de l'amalgane de sodium sur le diphényl-benzo-furfurane décrit plus haut établit d'une façon certaine que la déshydratation s'est effectuée d'après II.

Le diphényl-benzo-furfurane traité en solution alcoolique par l'amalgane de sodium jusqu'à ce que la fluorescence verte de la

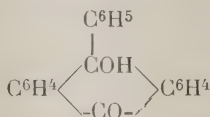
solution ait disparu entièrement se réduit en fixant deux atomes d'hydrogène d'après l'équation :



si la déshydratation s'était effectuée d'après l'équation I on aurait obtenu du phényl-hydro-anthranol



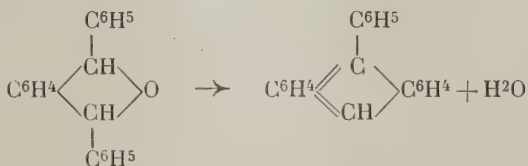
produit éminemment oxydable et que le bichromate de potassium en solution acétique aurait transformé en phényl-oxanthranol



fait que l'expérience n'a pas vérifié.

Le diphényl- $\alpha.\alpha'$ -benzo- $\beta.\beta'$ -dihydro- $\alpha.\alpha'$ -furfurane se présente sous forme de petits cristaux blancs légèrement jaunâtres, fondant à 95°, solubles dans la plupart des solvants organiques.

L'acide sulfurique concentré fait subir à ce composé une transposition moléculaire et le transforme instantanément en phényl-anthracène :



(Institut chimique de Nancy.)

N° 170. — Préparation et propriétés de l'ortho-dibenzoylbenzène; par MM. A. GUYOT et J. CATEL.

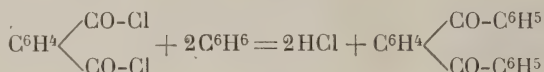
L'o.-dibenzoylbenzène a été sommairement décrit par Zincke (1) qui l'obtenait avec de très mauvais rendements par oxydation du

(1) *D. ch. G.*, 1876, p. 31.

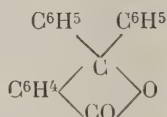
β - ou ortho-dibenzylbenzène, corps lui-même difficilement accessible.

Depuis ce mémoire déjà ancien, les diverses tentatives faites pour obtenir cette γ -dicétone avaient échoué.

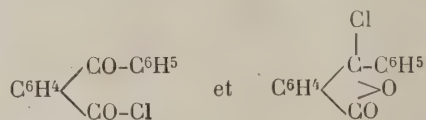
Friedel et Crafts (1) assignant au chlorure de phtalyle une formule symétrique avaient obtenu par condensation de ce chlorure avec la benzine en présence de chlorure d'aluminium un produit auquel ils avaient donné le nom de phthalophénone et qu'ils considéraient comme de l'o-dibenzoylbenzène :



Mais A. v. Baeyer (2) à la suite de ses recherches sur les phtaléines a montré que le phthalophénone de Friedel et Crafts est un isomère de l'o.-dibenzoylbenzène et possède en réalité la formule dissymétrique suivante :



Des recherches avaient été également dirigées vers la condensation du chlorure de l'acide benzoyl-benzoïque avec la benzine en présence de chlorure d'aluminium. On connaît deux chlorures benzoyl-benzoïques, l'un solide, cristallisé en gros prismes fondant à 70°, décrit par MM. A. Haller et A. Guyot (3), l'autre liquide décrit récemment par M. H. Meyer (4). Ces deux chlorures qui semblent répondre aux deux formules :



et qui ont des propriétés nettement différentes se condensent ce-

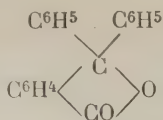
(1) *Revue scientifique*, mars 1876.

(2) *Lieb. An.*, 1880, t. 202, p. 41.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1901, t. 25, p. 49.

(4) *Monatshefte*, 1904, t. 25, p. 475 et 1177.

pendant de la même façon avec la benzine pour donner exclusivement de la diphénylphtalide :



MM. Pickles, Weismann (1) et H. Bauer (2), ont récemment signalé la formation de petites quantités d'o.-dibenzoylbenzène dans l'action du bromure de phényl-magnésium sur l'anhydride phtalique. Nous faisons nous-mêmes ces expériences quand ont paru ces deux mémoires, et comme ces auteurs nous avons également constaté la formation d'o.-dibenzoylbenzène que l'on retrouvait dans les dernières eaux-mères à côté de grandes quantités d'acide benzoyl-benzoïque et de diphénylphtalide. A la suite de ces publications, nous avons abandonné cette voie.

Remarquons enfin que nous avons mentionné (3) la formation de très petites quantités d'o.-dibenzoylbenzène dans l'action du bromure de phényl-magnésium sur le phtalate et le benzoyl-benzoate de méthyle.

En résumé, il n'existait jusqu'à présent, aucun procédé pratique de préparation du dibenzoylbenzène, lorsque nous avons trouvé dans l'oxydation du diphényl-benzofurfurane une méthode permettant de préparer facilement de grandes quantités cette γ -dicétone. Comme ses propriétés sont peu connues, nous en avons profité pour en faire une étude plus détaillée.

Préparation. — On dissout à chaud du diphényl-benzofurfurane dans de l'acide acétique cristallisable, puis on ajoute un léger excès de bichromate de soude en solution dans l'acide acétique à 50 0/0. La fluorescence verte disparaît presque immédiatement. L'oxydation qui est intégrale ne dépasse pas la formation d'o.-dibenzoylbenzène. On maintient la solution acétique au bain-marie et on ajoute de l'eau avec précaution. Le dibenzoylbenzène se précipite aussitôt sous forme de petits cristaux blancs dont la quantité augmente par refroidissement.

A côté de ce mode pratique de préparation du dibenzoylbenzène, rappelons que nous avons encore signalé sa formation :

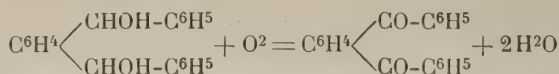
1° Dans l'action de l'air sur une solution benzénique ou alcoolique de diphényl-benzofurfurane.

(1) *Proceedings ch. Soc.*, t. 20, p. 201.

(2) *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 240.

(3) *C. R.*, 1905, t. 140, p. 254 et *Bull. Soc. Chim.*, 1906, t. 35, p. 554.

2° Par oxydation de l'o.-dibenzhydryl-benzène en solution acétique par le bichromate de soude :



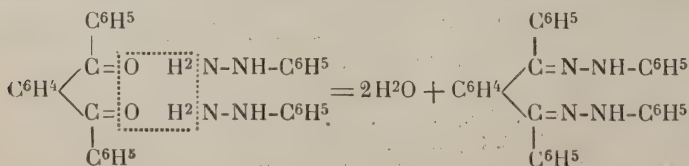
Propriétés. — L'o.-dibenzoylbenzène se présente sous forme de petits cristaux blancs, fondant à 146°, solubles dans la plupart des véhicules organiques. On le fait avantageusement recristalliser dans la benzine ou dans l'alcool. Il se dissout en rose pâle dans l'acide sulfurique concentré ; la coloration augmente à chaud pour diminuer par refroidissement. Réduit en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, il fixe 4 atomes d'hydrogène en fournissant l'o.-dibenzhydryl-benzène.

Analyses. — (I) 0^{gr},2982 de substance ont donné 0^{gr},1363 d'H²O et 0^{gr},9142 de CO² ; (II) 0^{gr},2652 ont donné 0^{gr},1187 d'H²O et 0^{gr},8115 de CO² — calculé pour la formule C²⁰H¹⁴O² : C 0/0, 83.92 ; H, 4,89 — trouvé : C 0/0, 83.45 et 83.69 ; H, 4.97 et 5.08.

Condensation de l'o.-dibenzoylbenzène avec la phénylhydrazine. — A une solution alcoolique bouillante d'o.-dibenzoylbenzène on ajoute de l'acétate de phényl-hydrazine en excès en maintenant l'ébullition. Au bout de très peu de temps la liqueur se remplit de petits cristaux jaunes dont la quantité augmente par refroidissement. L'hydrazone séparée par essorage est dissoute dans la benzine bouillante et reprécipitée par l'alcool. On obtient ainsi une poudre cristalline jaune très soluble dans l'éther et la benzine, peu soluble dans l'alcool et fondant à 165°.

Analyses. — (I) 0^{gr},2795 de substance ont donné 0^{gr},1341 d'H²O et 0^{gr},8525 de CO² ; (II) 0^{gr},2840 ont donné 0^{gr},1445 d'H²O et 0^{gr},8624 de CO² ; (III) 0^{gr},3576 ont dégagé 37^{cc},9 d'N à 15°. Ho = 738^{mm},9 — calculé pour la formule C³²H²⁶N⁴ : C 0/0, 82.40 ; H, 5.58 ; N, 12.02 — trouvé : C 0/0, 83.18 et 82.82 ; H, 5.33 et 5.65 ; N, 12.00.

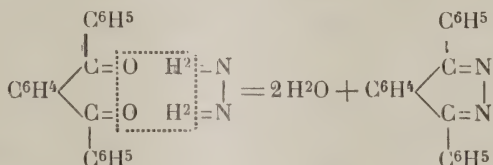
Ces analyses et en particulier le dosage d'azote montrent que ce produit résulte de la condensation d'une molécule d'o.-dibenzoylbenzène avec deux molécules de phénylhydrazine par élimination de deux molécules d'eau conformément à l'équation :



Condensation de l'o.-dibenzoylbenzène avec l'hydrazine: diphénylphthalazine. — On dissout dans l'alcool bouillant de l'o.-dibenzoylbenzène, puis on ajoute une solution alcoolique d'hydrate d'hydrazine. La liqueur maintenue au bain marie se remplit de feuillets nacrés d'un jaune très pâle répondant à l'analyse à la formule $C^{20}H^{14}N^2$.

Analyses. — (I) $0^{gr},2841$ ont donné $0^{gr},1269$ d' H^2O et $0^{gr},8804$ de CO^2 ; (II) $0^{gr},2406$ ont donné $0^{gr},1104$ d' H^2O et $0^{gr},7481$ de CO^2 ; (III) $0^{gr},2533$ ont dégagé $22^{cc},6$ d' N à 23° . $Ho = 746^{mm},5$ — calculé pour la formule $C^{20}H^{14}N^2$: C 0/0, 85.11; H, 4.96; N, 9.93 — trouvé: C 0/0, 84.80 et 84.52; H, 5.10 et 4.96; N, 10.35.

Ce produit résulte donc de la condensation d'une molécule d'o.-dibenzoylbenzène avec une molécule d'hydrazine par élimination de deux molécules d'eau et constitue le dérivé diphénylé de la phthalazine de Gabriel et Pinckus (1).



La diphénylphthalazine se présente sous forme de feuillets nacrés légèrement jaunâtres très solubles dans la benzine, peu dans l'alcool. C'est une base énergique; elle forme avec les acides minéraux et l'acide picrique des sels (non dissociables par l'eau) cristallisant avec la plus grande facilité. Le chloroplatinate préparé par addition de chlorure de platine à une solution de diphénylphthalazine dans l'alcool chlorhydrique cristallise en beaux feuillets nacrés d'un jaune orangé; il renferme une molécule d'eau qu'il ne perde dans le vide qu'à 150° et répond à la formule:

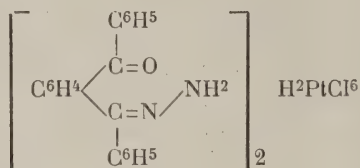


Analyses. — 1° Dosage sur le sel hydraté: $0^{gr},4858$ de substance ont donné $0^{gr},0919$ de Pt; $0^{gr},6973$ ont perdu à 150° dans le vide $0^{gr},0269$ d' H^2O — calculé pour $(C^{20}H^{14}N^2, H^2O)^2H^2PtCl^6$: Pt 0/0, 19.29; H^2O , 3.56 — trouvé: Pt 0/0, 19.12; H^2O , 3.85.

2° Dose de du platine dans le sel anhydre: $0^{gr},6684$ de sel séché à 150° dans le vide ont donné $0^{gr},1331$ de Pt — calculé pour $(C^{20}H^{14}N^2)^2H^2Pt$: Pt 0/0, 21.01 — trouvé: 19.92.

(1) *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 2210.

Deux molécules de diphénylphthalazine ont donc fixé une molécule d'eau et une molécule de chlorure de platine. Bien que renfermant deux atomes d'azote, la diphénylphthalazine est donc monobasique, d'autre part, si on considère que les deux molécules d'eau du chloroplatinate ne partent dans le vide qu'à 150°, on est tenté d'envisager cette eau comme de l'eau de constitution et non de cristallisation et d'assigner au chloroplatinate la formule de constitution suivante :



Condensation de l'o.-dibenzoylbenzène avec l'hydroxylamine.

— Mentionnons enfin que l'orthodibenzoylbenzène donne avec l'hydroxylamins dans les conditions ordinaires de formation des oximes tout d'abord une monoxime $\text{C}^{20}\text{H}^{15}\text{NO}^2$, petits cristaux blancs, fondant à 150°, solubles dans les alcalis, puis, par une action plus prolongée, une dioxime. Cette dernière semble assez peu stable; elle dégage des vapeurs nitreuses lorsqu'on la chauffe, et nous n'avons pu la saisir à l'état pur.

Analyses de la monoxime. — (I) 0^{gr},2579 de substance ont donné 0^{gr},1220 d' H^2O et 0^{gr},7625 de CO^2 ; (II) 0^{gr},3719 de substance ont dégagé 14^{cc},1 d' N à 13°. $\text{Ho} = 750.2$ — calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{15}\text{NO}^2$: C 0/0, 79.73; H, 4.98; N, 4.65 — trouvé: C 0/0, 79.57, H, 5.25; N, 4.41.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 171. — Sur les fonctions chimiques des textiles
par **M. Léo VIGNON**.

J'ai démontré (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série t. 3, p. 405 et 851). que si on immerge la soie la laine et le coton, dans les liqueurs acides alcalines ou salines de composition connue, placées dans le calorimètre, on constate qu'il se produit des phénomènes thermiques nets, constants et mesurables.

Les nombres obtenus, prouvent que la laine et la soie possèdent des fonctions acides et des fonctions basiques, tandis que le coton n'accuse que des fonctions acides faibles.

Les recherches faites dans ces dernières années sur la constitution, des matières albuminoïdes et de la cellulose, ont confirmé, ces déductions. Elles ont établi en effet qu'au point de vue chimique, les textiles animaux devaient être considérés comme des acides-aminés et les textiles végétaux comme des alcools (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 597).

La question présentant une grande importance pour la chimie des textiles et la théorie de leurs nombreuses applications (teinture, impression etc.). J'ai repris l'étude de la détermination des fonctions des textiles envisagées comme molécules chimiques.

Dans ce but, des écheveaux de textile de poids connu ont été lissés pendant 1 heure à la température ordinaire dans des solutions aqueuses à 1 0/0 et à 1 pour mille d'acides, de bases, et de sels neutres.

On a dosé dans les solutions, les acides, les bases, les sels neutres *avant*, et *après* l'action du textile, et on a pu déterminer ainsi :

K poids en grammes d'acide, de base, ou de sel neutre, dans 100 gr. de la solution *avant* traitement.

K_1 poids d'acide, base, sel, en grammes, dans 100 gr. de la solution *après* contact avec le textile.

K_2 poids d'acide, base, sel, en grammes, *fixé* par 100 gr. de textile traité (non compris l'acide, base, ou sel d'imprégnation).

J'appelle le rapport $\frac{K_2}{K_1}$ coefficient de partage de l'acide, base, on sel, entre le textile et l'eau.

Les textiles, dégraissés ont été complètement épuisés à l'eau distillée avant les déterminations. Voici les résultats :

1°. — Action des acides (SO^4H^2)

TEXTILE.	Textile environ 10 grammes SO^4H^2 à 1 pour cent 400 grammes.					Textile environ 10 grammes SO^4H^2 à 1 pour mille 400 grammes.				
	Poids du textile.	K	K^1	K^2	$\frac{K^2}{K^1}$	Poids du textile.	K	K^1	K^2	$\frac{K^2}{K^1}$
	gr.					gr.				
Soie écrue.....	10	1,015	0,959	2,169	2,26	9,92	0,098	0,034	1,77	32,77
Soie décreusée..	8,63	1,015	0,985	1,379	1,40	10,30	0,098	0,070	1,06	14,93
Coton.....	9,12	1,015	1,016	nul.	nul.	9,13	0,098	0,095	nul.	nul.
Laine.....	9,85	1,015	0,902	4,379	4,85	9,70	0,098	0,026	2,90	111,5

2°. — *Action des bases* ($\text{Ba}(\text{OH})^2$).

TEXTILE.	Textile environ 10 grammes $\text{Ba}(\text{OH})^2$ à 1 pour cent 350 grammes.					Textile environ 10 grammes $\text{Ba}(\text{OH})^2$ à 1 pour mille 350 grammes.				
	Poids du textile.	K	K ¹	K ²	$\frac{K^2}{K^1}$	Poids du textile.	K	K ¹	K ²	$\frac{K^2}{K^1}$
Laine.....	gr. 10,46	1,403	0,853	7,932	9,28	gr. 9,78	0,403	0,037	2,379	64,5
Coton.....	9,77	1,403	1,026	2,673	2,60	9,53	0,403	0,094	0,388	4,127

Pour éviter la carbonatation de la baryte, les échantillons de textile et la solution barytique ont été secoués pendant 1 heure à l'agitateur mécanique dans un poudrier de verre bouché à l'émeri.

3°. — *Action des sels neutres* (NaCl).

Les essais faits, dans les conditions précédentes, avec le coton, la laine et les solutions au centième et au millième de chlorure de sodium, ont montré qu'il n'y avait aucun changement dans la concentration du chlorure de sodium après l'immersion des textiles.

Comme terme de comparaison, j'ai répété les expériences précédentes avec du charbon de bois pulvérisé, complètement épuisé par l'eau distillée puis séché. 10 gr. de charbon de bois pulvérisé ont été mis en contact, et agités pendant 1 heure avec des solutions d'acide sulfurique, de baryte, de chlorure de sodium à 10/0 et 1 0/00 : Les résultats ont été négatifs dans tous les cas : La présence du charbon n'a modifié en rien l'état d'équilibre des solutions. K_2 est nul.

Il ressort de ces expériences, qu'en présence de l'eau :

1° Les textiles doivent être envisagés, indépendamment de leur structure filamenteuse et du développement de leur surface qui leur donne les propriétés des corps poreux (*Bull. Soc. chim.*, 3° série, t. 19, p. 919) comme des molécules chimiques spécifiquement *actives*.

2° Les textiles animaux ont des fonctions chimiques acides et basiques.

3° Les textiles végétaux sont privés de fonctions basiques et possèdent des fonctions acides faibles comparables à celle des alcools.

4° Les corps poreux comme le charbon de bois pulvérisé sont inertes au point de vue chimique.

En outre une conclusion curieuse se dégage de l'action des textiles sur les solutions acides basiques ou salines de concentration, différente.

L'activité chimique, acide ou basique, des textiles augmente avec la dilution de la solution aqueuse : Les variations du rapport $\frac{K_2}{K_1}$ le prouvent. Cette activité chimique est donc liée à la dilution et par suite à l'ionisation des solutions employées. Elle explique l'épuisement de certains bains de teinture par les textiles. Je publierai prochainement les résultats, de nouvelles expériences portant sur ce point spécial.

**N° 172. — Etude de quelques copals d'Amérique ; par
M. CH. COFFIGNIER.**

J'ai examiné les propriétés générales de trois copals d'Amérique sur lesquels les traités spéciaux ne donnent que des renseignements extrêmement sommaires. Un d'entre eux, le copal de Colombie, n'est même pas signalé.

Demerara.

Ce copal provient d'un comté de la Guyane britannique. Il se présente sous l'apparence de morceaux allongés, à surface lisse, plate ou mamelonnée. Certains morceaux sont jaune pâle, d'autres rougeâtres. La cassure est nette, très brillante. Le copal est très dur. Il a un aspect général très semblable à celui du copal de Madagascar. Quand on le pulvérise, la poudre prend une odeur prononcée d'acide valérianique. Cette odeur disparaît peu à peu avec le temps. Ce caractère est tout à fait particulier au copal de Demerara. Les morceaux se pulvérisent difficilement, comme les copals durs.

D ₁₉	1,047
Point de fusion	180°
	(se ramollit à 90°)
Chiffre de l'acide	97.7
Indice de Köttstorfer	102.4

J'ai trouvé, dans le *Moniteur Scientifique*, les nombres 29.6 et 73.5 pour le chiffre de l'acide et l'indice de Köttstorfer. Les chiffres que je fournis ont été déterminés sur des morceaux de cou-

leurs différentes; c'est ainsi que j'ai trouvé, pour le chiffre de l'acide: 98.7, 97.6, 96.7. Précédemment, j'ai donné le chiffre de l'acide du copal de Zanzibar, bien qu'il soit indiqué partout comme indéterminable, en raison de l'insolubilité complète dans l'alcool, ce qui n'est pas exact.

Action des différents dissolvants:

Alcool éthylique. — Le copal ne change pas d'aspect; l'insoluble est compact, dur et jaunâtre, avec parties friables.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	79.80	72.1

Un grand excès d'alcool ne permet pas de dissoudre plus de 280/0.

Ether ordinaire. — L'insoluble est constitué par une gelée blanche. En séchant, l'insoluble gonfle un peu; il est jaunâtre, avec des parties dures et des parties friables; solution légèrement jaune.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	68.4	55.4

Alcool méthylique. — Ne change pas d'aspect. L'insoluble est compact, jaunâtre, très dur.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	85.4	77.4

Benzène. — Change peu. Insoluble jaune, brillant, dur, avec parties friables, solution légèrement jaune.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	84.60	70.90

Acétone. — L'insoluble est jaune pâle, friable, avec parties jaune foncé, dures et brillantes, solution jaune pâle, trouble.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	76.80	69.20

Alcool amylique. — Insoluble jaune rougeâtre, dur et brillant; solution jaune.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	74.80	53.00

Chloroforme. — Solution légèrement jaune; au début, la masse devient épaisse, gélatineuse; l'insoluble est constitué par une gelée peu colorée; séché, il est jauné et très friable.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	10.8	46.10	56.90

Aniline. — L'attaque commence à froid, il se fait une gelée et, au bout de quelques minutes, la dissolution paraît presque complète. La solution est rouge, sirupeuse. A froid, dépôt volumineux.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	73.90

Aldéhyde benzoïque. — Attaque énergique et très rapide à froid ; une grande partie entre en solution de suite et il se fait une gelée légère. Sous l'action de la chaleur, on obtient une masse sirupeuse, colorée en jaune, qui devient plus fluide par la suite, en passant au rouge foncé. L'insoluble est constitué par une masse élastique ; séché, il est rouge brun foncé, brillant et dur.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	42.80	7.40	50.20

Tétrachlorure de carbone. — Formation d'une gelée légère. Insoluble séché, marron foncé et friable.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	46.80	28.70	75.50

Essence de térébenthine. — Commence par gonfler. L'insoluble est rouge brillant, dur et compact.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	92.50

Acétate d'amyle. — La solution est jaune pâle, l'addition d'une nouvelle quantité d'acétate d'amyle précipité une partie du copal en solution. L'insoluble est peu foncé ; mais il passe au brun noirâtre en séchant ; il est dur et brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	2.50	34.60	37.10

Colombie.

Le copal de Colombie contient beaucoup de poussières, avec des débris organiques. Les morceaux sont inégaux. Quelques-uns sont d'un blanc jaunâtre, assez propres, vitreux, brillants, peu durs, se cassant facilement. A l'intérieur, il y a presque toujours des débris. D'autres morceaux sont jaune foncé et rouge brun ; il y en a de laitieux. Sur certains morceaux existe une croûte de plusieurs millimètres d'épaisseur. En résumé, cette variété de copal est sale,

avec des morceaux d'aspects tout à fait différents. Les essais ont été faits uniquement sur des morceaux à peu près bien grattés, se pulvérisant assez facilement.

D ₁₉	1.054
Point de fusion.....	>300° (se ramollit à 90°)
Chiffre de l'acide.....	118.8
Indice de Kottstarfer.....	155.7

Action des principaux dissolvants.

Alcool éthylique. — L'insoluble est compact, sans coloration, friable; solution jaune d'or clair. En présence d'un excès d'alcool, on peut arriver à dissoudre 93 0/0 du copal.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	59.30	17.00

Ether ordinaire. — Insoluble blanc jaunâtre, solution presque blanche.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	61.20	50.00

Alcool méthylique. — Insoluble jaunâtre, parties brillantes et dures et parties friables, solution jaune d'or clair.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	78.40	60.00

Benzène. — Au Soxhlet, l'insoluble est dur, brillant, rougeâtre et compact; par ébullition, il est volumineux, friable, blanc jaunâtre; solution jaune paille très clair.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	79.50	60.80

Acétone. — L'épuisement donne longtemps un liquide laiteux. Insoluble blanc jaunâtre, volumineux et friable; solution jaune clair.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	45.90	43.60

Alcool amylique. — Attaque rapide à chaud gelée légère. Insoluble rouge brun, très dur et très brillant; solution jaune rougeâtre.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	48.00	4.90

Chloroforme. — Insoluble blanc jaunâtre, volumineux et friable. Solution jaune paille, très peu colorée.

Insoluble total.

Insoluble 0/0..... 54.70

Aniline. — Attaque énergique à froid. A l'ébullition, la dissolution paraît rapidement complète. L'insoluble, très faible à froid, est brun foncé, dur et brillant. La solution est rouge brun foncé.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	0.10	2.10	2.20

Aldéhyde benzoïque. — Attaque rapide à froid, en faisant une gelée. A l'ébullition, il n'y a plus qu'une faible gelée. Solution jaune rougeâtre. Insoluble brun foncé, dur et brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	0.20	18.10	18.30

Tétrachlorure de carbone. — Insoluble brun foncé, friable et volumineux. Solution incolore.

Insoluble total.

Insoluble 0/0..... 69.60

Essence de térébenthine. — Insoluble rouge foncé, dur et brillant. Solution jaune foncé.

Insoluble total.

Insoluble 0/0..... 68.70

Acétate d'amylo. — L'attaque commence à froid. A l'ébullition, on obtient une solution jaune, gélatineuse. L'insoluble est jaune pâle, dur et brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble. total.
Insoluble 0/0.....	0.10	5.90	6.00

Brésil.

Morceaux arrondis de différentes couleurs : blanc, jaune, jaune-rougeâtre. Généralement, la surface est lisse ; rarement chagrinée. La cassure est nette, vitreuse et brillante. Ce copal est peu dur, assez facile à pulvériser ; variété très propre :

D ₁₉	1.053
Point de fusion.....	100°
	(se ramollit à 50°)
Chiffre de l'acide.....	123.0
Indice de Kötterfer.....	133.3

Action des principaux dissolvants.

Alcool éthylique. Insoluble jaune pâle. Solution opaline jaune très clair :

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	79.10	30.20

Avec un excès d'alcool, à l'ébullition, on peut arriver à dissoudre 82 0/0 du copal.

Ether ordinaire. — Liquide très opalin incolore; une adjonction précipite de la solution une partie du copal :

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	45.50	29.70

L'insoluble est jaunâtre, brillant et friable.

Alcool méthylique. — Insoluble jaune rougeâtre, parties dures, parties friables. Solution blanche, opaline:

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	84.20	50.00

Benzène. — Insoluble jaunâtre et friable. Solution jaune paille.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	76.00	40.50

Acétone. — Solution presque complète à chaud, laiteuse. Insoluble blanc, volumineux, très friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	76.30	37.60

Alcool amylique. — Solution presque complète à chaud, en peu de temps. La solution est jaune doré, avec une très légère gelée d'insoluble. L'insoluble séché est jaune, dur et brillant.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	23.50	1.80

Chloroforme. — Solution jaune pâle avec un insoluble gélatineux. L'insoluble séché est léger friable et blanc.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	36.00

Aniline. — Attaque rapide à froid; il se fait une gelée légère. A l'ébullition, la dissolution paraît complète immédiatement. La

solution est rouge foncé. L'insoluble est brun foncé, dur et brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	1.40	6.90	8.30

Aldéhyde benzoïque. — Attaque très énergique et immédiate à froid, légère gelée. A l'ébullition, la solution est très rapidement presque complète. La solution est jaune rougeâtre. A froid, il se fait un précipité volumineux. L'insoluble séché est brun rouge foncé, dur et brillant.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	26.70

Tétrachlorure de carbone. — Insoluble jaune brunâtre, compact. Solution légèrement jaune.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	44.90

Essence de térébenthine. — Insoluble rouge brun foncé, dur et brillant. Solution jaune.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	48.20

Acétate d'amylo. L'attaque commence à froid ; il se fait des flocons blancs volumineux. A l'ébullition, la dissolution paraît rapidement complète. L'insoluble est jaune, brillant et friable. La solution est jaune clair.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	3.40

Je résume dans le tableau suivant les insolubles trouvés par ébullition :

	Demerara.	Colombie.	Brésil.
Alcool éthylique.....	72.10 %	17.00 %	30.20 %
— méthylique.....	77.40	60.00	50.00
— amylique.....	53.00	4.90	1.80
Ether ordinaire.....	55.40	50.00	29.70
Chloroforme.....	56.90	54.70	36.00
Benzène.....	70.90	60.80	40.50
Acétone.....	69.20	43.60	37.60
Essence de térébenthine.....	92.56	68.70	48.20
Aldéhyde benzoïque.....	50.20	18.30	26.70
Aniline.....	73.90	2.20	8.30
Acétate d'amylo.....	37.10	6.00	3.40
Tétrachlorure de carbone.....	75.50	69.60	44.90

Remarques. — Le copal de Demerara se distingue très nettement du copal de Madagascar à l'aide de l'action de l'aniline qui dissout

82.20 0/0 de Madagascar et 26.10 0/0 seulement de Demerara. L'odeur dégagée à la pulvérisation est également un caractère très net.

Le copal du Brésil, qui est également considéré comme le plus tendre des copals demi durs, fond à basse température et est attaqué énergiquement par la plupart des réactifs.

RECTIFICATION, par M. DE FORCRAND

Mon dernier mémoire paru dans le numéro du 5 octobre 1906 (tome 35, p. 789), doit être modifié de la façon suivante :

5^e ligne en remontant ajouter :

Les résultats qui précèdent peuvent être mis sous la forme suivante :

	Cal
Chaleur de dissol. du gypse.....	—0,69
— de l'hémihydrate condensé, préparé à froid.	+3,11 (forme A)
— de l'hémihydrate moins condensé, préparé de 45 à 85°.....	+3,335 (forme B)
— de l'hémihydrate non condensé, préparé au-dessus de 85°.....	+3,56 (forme C)
— du sulfate anhydre condensé, préparé au rouge (anhydrite).....	+2,92
— du sulfate anhydre non condensé, préparé vers 150°.....	+5,655

et par suite :

	Cal
$\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O} = \text{SO}^4\text{Ca (anhydrite)} + 2\text{H}^2\text{O liq.}$	—3,61
$\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O} = \text{SO}^4\text{Ca (non condensé)} + 2\text{H}^2\text{O liq.}$	—6,345
$\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O} = \text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}^2\text{O, c., prép. à froid (A)} + 1,5\text{H}^2\text{O liq.}$..	—3,80
$\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O} = \text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}^2\text{O, moins cond. (B)} + 1,5\text{H}^2\text{O liq.}$	—4,025
$\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O} = \text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}^2\text{O, non condensé (C)} + 1,5\text{H}^2\text{O liq.}$	—4,25
$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}^2\text{O (A)} = \text{SO}^4\text{Ca (anhydrite)} + 0,5\text{H}^2\text{O liq.}$	+0,19
$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}^2\text{O (B)} = \text{SO}^4\text{Ca (anhydrite)} + 0,5\text{H}^2\text{O liq.}$	+0,415
$\text{SO}^4\text{Ca}, 1/2\text{H}^2\text{O (C)} = \text{SO}^4\text{Ca (anhydrite)} + 0,5\text{H}^2\text{O liq.}$	+0,64

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

De la rapidité d'absorption des odeurs par le lait ; F. BORDAS et TOUPLAIN (*C. R.*, t. 142, p. 1204 ; 28.5.1906). — Les auteurs, étudiant la question de l'absorption des odeurs par le lait, établissent que ce liquide absorbe rapidement les traces d'aldéhyde formique répandues à dessein dans l'atmosphère. Le lait donne la réaction de l'aldéhyde formique après une exposition de quelques minutes dans une atmosphère contenant 1/100000 de ce réactif.

R. MARQUIS.

Sur une réaction qualitative du phosphore ; MAURICHEAU-BEAUPRÉ (*C. R.*, t. 142, p. 1206). — L'auteur utilise la propriété que possèdent les vapeurs d'acide phosphorique de corroder et de dépolir le verre en fusion. Il introduit les vapeurs phosphorées dans une flamme très chaude (Bunsen à l'acétylène, ou hydrogène) et place au sommet de celle-ci un tube de verre. On peut déceler ainsi 1/10000 d'hydrogène phosphoré dans l'acétylène. Dans le cas de matières organiques, il suffit de porter celles-ci, sur un fil de platine, au sommet du cône bleu de la flamme du Bunsen et de placer le tube de verre à la partie supérieure. Après la combustion de carbone, l'attaque du verre a lieu si la substance contient du phosphore.

R. MARQUIS.

Sur un nouveau procédé d'analyse microscopique des farines et la recherche du riz dans les farines de blé ; G. GASTINE (*C. R.*, t. 142, p. 1207 ; 28.5.1906).

Catalyseurs oxydants et généralisation de la lampe sans flamme ; C. MATIGNON et R. TRANNOY (*C. R.*, t. 142, p. 1210 ; 28.5.1906). — Les oxydes de fer, de nickel, de cobalt, de chrome, de cuivre, de manganèse, de cérium, d'argent, constituent des agents catalyseurs oxydants qui peuvent être très actifs dans des conditions convenables. Ainsi, ces oxydes, imprégnant un cordon d'amiante, et portés au rouge dans un verre contenant de l'éther, restent incandescents en provoquant l'oxydation de l'éther en acide acétique et eau.

Le cuivre est un agent catalyseur actif dans l'oxydation des amines et de l'ammoniaque. Un fil de cuivre porté au rouge dans un verre contenant de l'ammoniaque en solution concentrée reste incandescent et, s'il n'est pas trop gros, il peut arriver à fondre.

R. MARQUIS.

Sur l'autolyse et décomposition d'un système photochimique; **BELA-SZILARD** (*C. R.*, t. 142, p. 1212; 28.5.1906). — L'auteur étudie la décomposition par la lumière de la solution chloroformique d'iodoforme.

R. MARQUIS.

Études des équilibres hétérogènes sous des pressions variables; **E. BRINER** (*C. R.*, t. 142, p. 1214; 28.5.1906).

Recherches sur la rubidine, la caesine et la lithine; de **FORCRAND** (*C. R.*, t. 142, p. 1252; 5.6.1906). — La rubidine hydratée $\text{RbOH} + \text{H}_2\text{O}$ a pour chaleur de dissolution $+3^{\text{Cal}},702$ à 15° . La rubidine pure RbOH a pour chaleur de dissolution $+14^{\text{Cal}},264$ à 15° . On en déduit :

$\text{RbOH sol.} + \text{H}_2\text{O liq.} = (\text{RbOH} + \text{H}_2\text{O}) \text{ sol.} \dots\dots\dots + 10^{\text{Cal}},526$

La chaleur de dissolution de la caesine CsOH est de $+16^{\text{Cal}},423$ à 15° . Celle de l'hydrate $\text{CsOH.H}_2\text{O}$ est de $+4^{\text{Cal}},317$. On a donc :

$\text{CsOH sol.} + \text{H}_2\text{O liq.} = \text{CsOH.H}_2\text{O} \dots\dots\dots + 12^{\text{Cal}},106$

L'hydrate de lithine $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ a pour chaleur de dissolution à 18° : $+0^{\text{Cal}},720$, la lithine à 24° : $+4^{\text{Cal}},477$. On en déduit :

$\text{LiOH sol.} + \text{H}_2\text{O liq.} = \text{LiOH.H}_2\text{O} \dots\dots\dots + 3^{\text{Cal}},527$

R. MARQUIS.

Action du chlorure de silicium sur le nickel; **Em. VIGOU-REUX** (*C. R.*, t. 142, p. 1270; 5.6.1906). — Dans l'action répétée du chlorure de silicium sur le nickel, on observe deux limites de siliciuration : l'une qui correspond au corps Ni^4Si , non magnétique; l'autre fournissant le corps Ni^2Si , déjà connu.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE, DU VENDREDI 9 NOVEMBRE 1906.

Présidence de M. A. GAUTIER, président.

M. le Président annonce à la Société le décès de M. Léon Prunier, membre de l'Académie de médecine, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie.

Est proposé pour être membre résident :

M. ALLEAUME (Albert), chimiste diplômé de la Faculté des sciences, 2, rue d'Assas, à Paris, présenté par MM. MOISSAN et CHABRIÉ.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. CADET (Max), ingénieur chimiste à l'usine Rousselot, à Camp-Major (Bouches-du-Rhône), présenté par MM. CAVALIER et RIVALS ;

M. MARANNE (Isidore), pharmacien de 1^{re} classe, à Allanche (Cantal), présenté par MM. BÉHAL et MOUREU ;

M. GERNGROSS (Auguste), ingénieur chimiste, docteur ès sciences, 15, rue Ernest-Renan, à Saint-Ouen (Seine), présenté par MM. ROQUES et BÉHAL ;

M. DOS SANTOS (José Antonio), chimiste au Laboratoire d'hygiène, rue de Laravyal, à Porto (Portugal), présenté par MM. Angelo FONSECA et Charles LEPIERRE.

La Société a reçu pour la bibliothèque les ouvrages ou publications suivantes :

Le Vieillissement artificiel des vins et spiritueux, par Frantz Malvezin ;

Traité pratique de l'analyse du gaz, par M. Berthelot ;

Toxines et antitoxines, par Hideyo Noguchi ;

Toxines et antitoxines, par Madsen et Noguchi ;

Om Aarsagen Til, par Odin Christensen ;

Sur l'effet de Danysz, par Thorvald Madsen et Svante Arrhenius ;

Un fascicule du *Dictionnaire* de Wurtz.

M. le Président annonce à la Société que le 45^e congrès des Sociétés savantes s'ouvrira à Montpellier le mardi 2 avril 1907. Les mémoires devront parvenir, avant le 7 janvier prochain, au 5^e bureau de la direction de l'Enseignement supérieur.

M. MURAOUR (Henri) a déposé un pli cacheté qui porte la date du 27 septembre 1905 ; il est vraisemblable que cette date est erronée, et que la véritable date est le 27 septembre 1906.

M. LOYER, 146, rue Rambuteau, a déposé un pli cacheté à la date du 5 octobre 1906.

M. le Président annonce que la *Société chimique*, en vertu du décret du 28 août 1906, s'appellera désormais *Société chimique de France*. Il annonce également que les statuts nouvellement élaborés par la Société ont été définitivement approuvés. Les nouveaux statuts sont donc en vigueur, et c'est conformément à ces statuts que se feront les élections de janvier prochain.

M. HALLER entretient la Société des fêtes du Jubilé Perkin et de l'aimable accueil qui y fut fait en particulier aux délégués de la *Société chimique*, porteurs d'une adresse à l'éminent chimiste anglais. Il annonce que la souscription qu'il a recueillie à cette occasion auprès des savants et industriels français (y compris le souscription d'Alsace-Lorraine), atteint la somme de 6,458 fr. 75.

Voici le texte de cette adresse :

« La *Société chimique de Paris*, à l'occasion du Jubilé destiné à célébrer le cinquantième anniversaire de la découverte de la première matière colorante dérivée de la houille, et comme témoignage de haute estime pour ses travaux, est heureuse d'offrir au docteur William Henri PERKIN, inventeur de la mauvéine (1856), sa *Médaille de Lavoisier*, à l'effigie de celui qui fut l'un des premiers et des plus illustres applicateurs des sciences chimiques à l'industrie et à la prospérité publiques.

« Juillet 1906. »

M. le Président annonce à la Société la mort du célèbre chimiste russe Beilstein. Il lit une notice sur sa vie et son œuvre.

M. MOUREU fait hommage à la Société de son rapport général sur la classe des Industries chimiques et pharmaceutiques à l'Exposition de Liège.

MM. MOUREU et LAZENNEC ont observé que les nitriles acétyléniques $R - C \equiv C - CN$ s'unissent quantitativement aux amines primaires et secondaires en donnant des composés d'addition de for-

mule générale
$$R - C = CH - CN$$

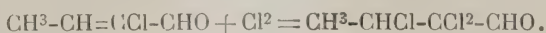
$$\begin{array}{c} | \\ N < \begin{array}{l} R' \\ R'' \end{array} \end{array}$$
 . Par hydrolyse, ces substances

se dédoublent nettement en amine régénérée et nitrile β -cétonique correspondant $R - CO - CH^2 - CN$.

Les auteurs ont étendu cette nouvelle méthode d'hydratation de la liaison acétylénique aux éthers-sels $R - C \equiv C - CO^2R'$, qui fournissent ainsi, sans difficulté et avec d'excellents rendements, les éthers β -cétoniques $R - CO - CH^2 - CO^2R'$.

M. FREUNDLER expose à la Société les résultats de ses recherches sur la chloruration de la paraldéhyde et sur le chloral butyrique qui constitue le produit principal de la réaction.

Conformément aux indications de MM. Pinner et Claisen, la chloruration est accompagnée d'une condensation de l'aldéhyde chloracétique avec l'aldéhyde acétique inaltérée, de sorte qu'il se fait de l'aldéhyde α -chlorocrotonique; cette dernière fixe ensuite une molécule de chlore pour donner du chloral butyrique :



On peut toutefois limiter la réaction de façon à obtenir une certaine quantité d'aldéhyde chloracétique, qui peut être transformée en chloracétal par le procédé employé à propos du bromacétal.

L'auteur a étudié ensuite quelques propriétés du chloral butyrique. Il a recherché notamment, sans pouvoir les rencontrer, les isoméries singulières signalées par M. R. Schiff, à propos des combinaisons du chloral avec les amides. Ni l'acétamide, ni la benzamide ne forment de paires de combinaisons isomériques avec l'aldéhyde trichlorobutyrique.

M. Freundler a réussi à acétaliser le chloral en question en saturant sa solution alcoolique par du gaz chlorhydrique, et il se réserve l'étude de cet acétal et celle des acétals polyhalogénés du même type qui peuvent être préparés par un procédé analogue.

M. TIFFENEAU expose ses vues sur le mécanisme de la réaction matricrice :



Le composé intermédiaire ne saurait être
$$\begin{array}{c} R(Ar)C-CHR' \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

puisque les oxydes de cette forme s'isomérisent en $R(Ar)CH-CO-R'$; d'autre part, la formule $R(Ar)C(OH)-CHI-R'$ ne permet pas la formation d'alcool vinylique.

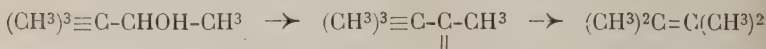
L'élimination de HI a donc lieu directement sur le groupe $-CHI-$ créant ainsi un système intermédiaire $R(Ar)C(OH)-C-R'$, dont l'instabilité est due à la présence d'un carbone à deux valences pendantes (libres).

Le passage à la forme stable nécessite, non seulement la migration de l'H oxhydrylique comme dans les isomérisations vinyliques, mais encore la migration du radical carboné voisin : c'est cette migration qui provoque la transposition moléculaire.

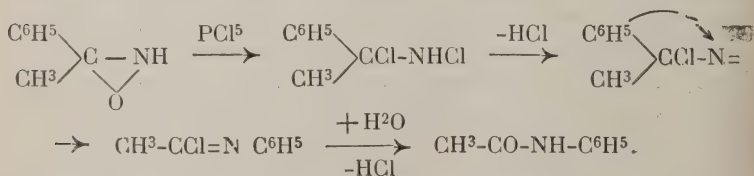
M. Tiffeneau conclut que de telles migrations ne sont pas fortuites, mais nécessaires, elles ne sont pas exclusivement phényliques; cependant, comme C^6H^5 émigre de préférence et que jusqu'ici l'oxhydryle s'est trouvé le plus souvent au voisinage du C^6H^5 , il s'ensuit que les migrations phényliques sont les plus fréquentes.

Parmi les nombreux exemples de transpositions connues où la migration peut s'expliquer par la mise en liberté de deux valences (valences pendantes) sur un même atome de carbone ou d'azote, M. Tiffeneau expose les plus importants :

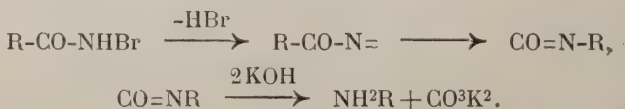
La transposition de l'alcool pinacolique



et la transposition des oximes (Beckmann)



(Transposition des amides (Hoffmann, Stieglitz)



M. NICLOUX dépose sur le bureau un ouvrage intitulé : *Contribution à l'étude de la saponification des corps gras* (1 vol. 72 pages 1906. Hermann, 6 rue de la Sorbonne, éditeur), qui réunit l'ensemble de ses travaux sur l'extraction du cytoplasma de la graine de ricin et l'étude de l'action lipolytique de cette substance.

M. LÉGER rappelle qu'il a, au commencement de cette année, communiqué à la Société Chimique, les recherches qui l'ont conduit à la découverte de l'hordénine dans les touraillons d'orge. Depuis cette époque, il n'a cessé de s'occuper de l'étude chimique de cet alcaloïde.

On sait qu'il est de règle qu'un auteur conserve, pendant un certain temps, le privilège d'étudier les corps qu'il a été le premier à faire connaître, aussi M. Léger n'a-t-il pas été peu surpris de voir, dans le numéro d'octobre des *Archiv der Pharmazie*, une note de M. G. O. Gœbel sur l'hordénine, note dans laquelle cet auteur propose une formule de constitution qui n'est autre que celle déjà donnée par M. Léger.

M. Léger proteste contre cette façon d'agir, d'autant plus qu'il avait annoncé formellement son intention de poursuivre ses travaux sur l'hordénine et, notamment, de rechercher sa constitution : 8 janvier 1906 (*C. R.*); 16 février (*Journ. de Ph. et de Ch.*); 20 mars (*Bull. Soc. Chim.*).

La formule proposée par M. Léger ne laissait dans l'indécision qu'un seul point : celui de la position de l'OH phénolique. M. Gœbel croit devoir le placer en *para*, parce qu'il a obtenu de l'acide anisique dans l'oxydation de l'éther-oxyde méthylique de l'hordénine; or, l'acide obtenu, en quantité infime, n'a pas été analysé; il n'est identifié que par son point de fusion.

M. Léger, dans l'application de la méthode d'Hofmann à l'hordénine, a obtenu un liquide incolore passant à 191° à la distillation, plus lourd que l'eau, donnant avec Fe^2Cl^6 et SO^4H^2 une coloration rouge violet, possédant, par conséquent, les propriétés de l'hydrocoumarone. Ce liquide a été obtenu en quantité trop faible pour pouvoir être analysé. La production d'hydrocoumarone serait un argument en faveur de la position *ortho* de l'OH. Il en est un autre : c'est la coloration violette que prend la solution de sulfate d'hordénine avec Fe^2Cl^6 .

M. Léger se propose de continuer ses recherches sur l'hordénine et notamment de chercher à en faire la synthèse par diverses méthodes : entre autres, par l'action d'un halogénure, du

chlorure, par exemple, du radical d'un alcool ortho-oxyphényl-éthylque $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ sur la diméthylamine, ce qui trancherait la question encore indécise de la position de l'OH.

M. Léger désire également rechercher l'hordénine dans divers produits végétaux. Actuellement, il est en mesure d'annoncer que cet alcaloïde n'existe pas dans le malt touraillé, ce qui rassurera les buveurs de bière.

L'alcaloïde prend, vraisemblablement, naissance pendant la germination du grain d'orge. Par quel processus ? c'est ce qu'il laisse à M. Goebel le soin de rechercher, ainsi qu'il en a manifesté l'intention.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 173. — Sur l'action du fluor sur le chlore et sur un nouveau mode de formation de l'acide hypochloreux ; par M. Paul LEBEAU.

Dans son étude des propriétés du fluor (1), M. Moissan a constaté que, si l'on fait arriver du fluor dans une atmosphère de gaz chlore, il n'y a pas de réaction sensible, soit qu'il n'existe pas de fluorure de chlore, soit que la combinaison ne se produise qu'à une température différente. En outre, le fluor déplaçant le chlore des chlorures métalliques, soit à froid, soit à chaud, n'a jamais donné de combinaison avec le chlore ainsi libéré. On peut donc en conclure qu'à la température ordinaire ou à chaud le fluor et le chlore ne s'unissent pas, ni directement, ni indirectement.

Nous avons repris l'étude de l'action du fluor sur le chlore à basse température. Deux séries d'expériences ont été faites dans ce but : les unes en opérant en présence d'un excès de fluor, les autres en présence d'un excès de chlore.

L'appareil que nous avons employé dans les deux cas comprenait une chambre à réaction en verre, constituée par un tube de 2 cm. de diamètre, fermé à sa partie inférieure. Ce tube, d'une longueur de 20 cm., était terminé à sa partie supérieure par trois tubulures. Deux de ces tubulures étaient verticales et servaient,

(1) MOISSAN, *Ann. Chim. Phys.*, (6), t. 24, p. 224, 1891.

l'une au passage d'un tube de platine, permettant de faire arriver du chlore, l'autre au passage du tube à dégagement de l'appareil à fluor. La troisième tubulure, disposée latéralement, était reliée avec un système de deux condenseurs pouvant être refroidis à des températures différentes. Ces condenseurs étaient suivis d'un tube de verre portant une série d'ampoules. Entre chaque ampoule, le tube était étranglé, afin de faciliter la fermeture de chacune d'elles par un jet de chalumeau à un moment donné.

A la sortie du tube à ampoules, on a adopté un dernier condenseur constamment refroidi pendant l'expérience au moyen d'air liquide, dans le but d'empêcher l'entrée de l'air humide dans l'appareil. Les joints étaient faits avec de la paraffine, en ayant soin de ne laisser, entre les différents tubes, que des espaces capillaires.

L'appareil étant complètement rempli de chlore, on fait arriver un courant lent de fluor, en refroidissant jusqu'au voisinage de la température de liquéfaction du chlore, vers -40° . A cette température, il ne se condense aucun composé moins volatil que le chlore.

Le mélange d'acétone et d'anhydride carbonique, entourant la chambre à réaction, a été refroidi à -50° , par addition d'anhydride carbonique, de façon à liquéfier le chlore, puis la température a été abaissée à -80° . La chambre à réaction contenait alors 4 à 5 cm³ de chlore liquide et le tube à fluor débouchait dans le liquide même. Le fluor se dissout dans le chlore, mais une grande quantité de ce gaz se dégage. Il est, en effet, facile de constater à la sortie du tube à ampoules que le silicium s'enflamme très facilement.

La chambre à réaction étant toujours maintenue à -80° , on a également refroidi à cette même température le premier condenseur, le second étant plongé dans l'oxygène liquide, puis on a cessé de faire arriver du fluor et procédé à la distillation du liquide, qui présentait sensiblement la même coloration que le chlore liquéfié. Le premier condenseur a retenu la presque totalité du liquide. Dans le second, aucun produit ne s'était condensé et les ampoules renfermaient du fluor pur.

Cette expérience nous a montré qu'il n'existait aucun composé de chlore et de fluor, susceptible de se former par union directe, moins volatil que le chlore, ou encore dont le point d'ébullition soit compris entre -80° et le point d'ébullition de l'oxygène, c'est-à-dire $-182^{\circ},5$.

Le composé fluoré ayant pu prendre naissance ne pouvait donc bouillir qu'entre -40 et -80° et, par conséquent, devait être retenu.

par le premier condenseur. Nous avons isolé ce condenseur et nous en avons laissé volatiliser le contenu en ayant soin de le fractionner et de le recueillir dans diverses séries d'ampoules. Pendant la durée de l'ébullition, on a pu changer trois fois le tube à ampoules, ce qui a permis de prélever des échantillons des gaz dégagés vers le début, le milieu et la fin de la volatilisation. Ces gaz présentaient la composition suivante :

		Fluor 0/0.	Chlore 0/0.
Première série d'ampoule.....		97.32	2.68
Deuxième —		91.40	8.60
Troisième —		0.63	99.37

Ces nombres expriment les rapports calculés entre les quantités de fluor et de chlore. La dissociation d'un fluorure de chlore pouvant se produire pendant la distillation, nous avons soumis au refroidissement la solution de fluor dans le chlore liquide. Que le refroidissement soit brusque ou lent, on constate une prise en masse rapide du liquide accompagnée d'un dégagement gazeux provoquant une sorte de rochage. Le gaz ainsi séparé est du fluor ne renfermant que des traces de chlore et le solide restant est du chlore sensiblement pur. Tout se passe comme si nous avions une simple dissolution du fluor dans le chlore liquéfié, ce fluor se dégageant brusquement au point de solidification de son dissolvant.

En opérant en présence d'un excès de fluor, les résultats ont été identiques.

Lorsque nous avons analysé nos mélanges gazeux de fluor et de chlore, nous avons observé que la solution alcaline ayant servi à les absorber possédait l'odeur des hypochlorites. En remplaçant la lessive alcaline par de l'eau distillée, on obtient une liqueur acide, possédant des propriétés décolorantes et les caractères d'une solution étendue d'acide hypochloreux. La solution ne précipite pas immédiatement par le nitrate d'argent, mais fournit, après traitement par l'acide sulfureux, un précipité de chlorure d'argent. Le chlore est donc entièrement à l'état d'acide hypochloreux. Cette oxydation du chlore, qui aurait pu faire croire à la formation préalable d'un fluorure de chlore, se produit très facilement quand on fait passer un courant de fluor dans l'eau de chlore.

En présence de l'eau, le fluor réagit donc sur le chlore selon l'équation : $\text{H}^2\text{O} + \text{Cl} + \text{F} = \text{HF} + \text{ClOH}$; en outre, une partie de l'eau est décomposée par l'excès de fluor et il se dégage de l'oxygène.

En résumé, le fluor et le chlore ne s'unissent pas directement.

Le chlore liquéfié dissout le fluor, mais ce dernier se dégage au point de solidification du chlore. En présence de l'eau, le fluor oxyde le chlore, qu'il transforme complètement en acide hypochloreux. C'est là un nouveau mode de formation de cet acide.

N° 174. — Sur l'existence du chlorure de brome ;
par M. Paul LEBEAU.

Balard (1) a signalé en 1826 qu'un chlorure de brome se formait dans l'action directe du chlore sur le brome. Vers la même époque, Lœwig (2) préparait un hydrate de ce composé, auquel il attribuait la formule $\text{BrCl}, 5\text{H}^2\text{O}$. En 1863, Schœnbein (3) décrivit les réactions fournies par le chlorure de brome avec quelques éléments et quelques composés. Ce fut seulement en 1877, que Bornemann (4) entreprit d'en déterminer la formule.

D'après ce savant, le chlorure de brome ne se forme pas au-dessus de 10° . Pour le préparer, il est nécessaire de faire agir le chlore sur le brome, maintenu à une température de 0° . Le liquide jaune rougeâtre possède une composition voisine de celle correspondant à la formule BrCl .

En raison de ce mode de préparation, où rien ne met en évidence le phénomène de la combinaison, où rien n'indique ni le commencement, ni la fin d'une réaction, on pouvait craindre que ce chlorure de brome ne soit en réalité qu'un mélange d'un composé de formule différente avec un excès de chlore ou de brome, ou même une simple dissolution de chlore dans le brome. La fixité relative de sa composition pouvant être attribuée à ce fait que l'on se place toujours pour l'obtenir dans des conditions comparables.

Nous avons pensé qu'il était intéressant, au point de vue de l'histoire des métalloïdes de la première famille, de préparer un chlorure de brome, possédant tous les caractères d'un composé défini ou de démontrer la non-existence d'une telle combinaison.

Le chlorure de brome obtenu en suivant les indications de Bornemann, refroidi vers -80° par un mélange de neige carbonique et d'acétone dissout le chlore avec lequel il forme un liquide transparent d'une couleur rouge orange dont la teinte s'éclaircit au fur

(1) BALARD, *Ann. Chim. Phys.*, (2), p. 371 ; 1826.

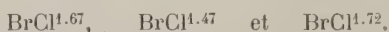
(2) LÉWIG, *Das Brom. und seine chemischen Verhältnisse*, Heidelberg ; 1829.

(3) SCHNÖBEIN, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 88, ; p. 1863.

(4) BORNEMANN, *Annalen der Chemie*, t. 139. p. 206 ; 1877.

et à mesure que la richesse en chlore augmente. En laissant partir, par une élévation convenable de la température, une certaine quantité de chlore, on provoque par un refroidissement la formation de cristaux que l'on peut isoler assez complètement du liquide pour en faire l'analyse (1). Leur teneur en chlore était variable avec la température de cristallisation.

Les cristaux obtenus dans trois expériences différentes possédaient des compositions correspondant aux formules :



On ne se trouve donc pas ici en présence d'un composé défini, mais d'un mélange de deux composés ou simplement de cristaux mixtes de chlore et brome.

D'autre part, en soumettant à l'action d'une température de -58° , un chlorure de brome synthétique présentant exactement la composition exigée par la formule BrCl , nous avons observé qu'il pouvait être scindé en deux portions, l'une solide, l'autre liquide à cette température. L'expérience a été faite en plaçant le mélange de chlore et de brome dans l'une des branches d'un tube de Faraday. Au dessus du liquide, on avait disposé un tampon de coton de verre destiné à servir de filtre. Lorsque la moitié du mélange à peu près était congelée, on maintenait la température constante, ce qui était relativement facile en raison de la grande masse du réfrigérant. En décantant à travers le coton de verre la partie restée liquide, on pouvait reconnaître facilement, en laissant le tube dans le bain refroidi, que cette portion décantée restait liquide alors que les cristaux persistaient. On a séparé les deux branches du tube sans laisser la température s'élever et l'on a procédé à l'analyse de leur contenu. Les résultats ci-dessous établissent qu'un composé tel que BrCl ne saurait exister à la température de -58° .

Chlore 0/0 dans le mélange initial.....	30.71
— le liquide	32.00
— les cristaux	24.84

Pour résoudre plus complètement encore le problème, nous avons déterminé la courbe de fusibilité des mélanges de chlore et de brome. Bien qu'une telle détermination soit une opération très

(1) La description de nos expériences et le détail de nos analyses seront donnés dans un mémoire qui paraîtra dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

délicate, elle est rendue possible par la différence très sensible de coloration que possèdent les cristaux et le liquide au sein duquel ils se déposent. Les températures étant données par un couple fer-constantan, on notait le point où apparaissaient, pour un liquide de composition connue des cristaux persistants. On pouvait construire ainsi la courbe des points de solidification commençante. Pendant la détermination, le mélange était continuellement agité. Cette précaution est indispensable en raison de la mauvaise conductibilité du milieu pour la chaleur.

La courbe ainsi construite va du point de fusion du brome ($-7^{\circ},3$) au point de fusion du chlore ($-102^{\circ},5$), en présentant une légère concavité et pas de maximum sensible. Elle est tout à fait comparable à celle des mélanges de deux corps formant des cristaux mixtes sans fournir de composés définis.

De l'ensemble de ces recherches, il nous est permis de conclure que le composé décrit jusqu'ici sous le nom de chlorure de brome n'existe pas en réalité, sa composition constante n'est due qu'aux circonstances de sa formation. Elle correspond, en effet, sensiblement à la solubilité du chlore dans le brome à 0° . En outre, il ne se produit pas d'autre combinaison dans l'action du chlore sur le brome. Les cristaux que l'on obtient en refroidissant suffisamment une solution de brome dans le chlore liquéfié présentent des compositions dépendant de leur température de formation, ce sont des cristaux mixtes de chlore et brome (1).

Nous ajouterons que M. Berthelot avait trouvé une chaleur de formation très faible pour le chlorure de brome et avait fait des réserves sur sa nature définie (2).

N° 175. — Action des dérivés organo-halogéno-magnésiens sur les aldéhydes et acétones acétyléniques.

Alcools acétyléniques ; par M. Maurice BRACHIN.

D'après les travaux de Tiffeneau (3), de Sand et Singer (4) etc., la présence, dans la molécule aldéhydique ou cétonique, d'éléments halogènes, ou de groupes substituants quelconques n'intéressant pas le groupement fonctionnel lui-même, ne paraît pas entraver la réaction des aldéhydes et des acétones sur les com-

(1) Dans une note parue récemment dans un autre recueil, MM. V. Thomas et P. Dupuis ont admis que ces cristaux étaient vraisemblablement un tribromure BrCl_3 (*C. R.*, t. 143, p. 375, 1880).

(2) BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. 21, p. 375 ; 1880.

(3) TIFFENEAU, *C. R.*, t. 134, p. 775.

(4) SAND et SINGER, *D. ch. G.*, 1902, p. 3185.

posés organo-halogéno-magnésiens. Il était intéressant de savoir si la liaison acétylénique, qui donne aux corps qui la renferment des propriétés si particulières, ne modifierait pas le sens ou la nature de cette réaction. Tel est le problème que je me suis proposé de résoudre, sur les conseils de M. Ch. Moureu, en étudiant *l'action des aldéhydes et des acétones à fonction acétylénique sur les dérivés organo-magnésiens halogénés.*

La lecture de ce travail montrera que les aldéhydes acétyléniques $R \cdot C \equiv C \cdot CHO$ et les acétones acétyléniques $R \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot R'$ se comportent comme les aldéhydes et les acétones saturées vis-à-vis des composés magnésiens, et donnent naissance à des alcools secondaires acétyléniques $R \cdot C \equiv C \cdot CHOH \cdot R'$ et à des alcools ter-

tiaires acétyléniques $R \cdot C \equiv C \cdot COH \cdot R'$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad R''$. Ces derniers, par déshydratation, donnent parfois des carbures à la fois acétyléniques et éthyléniques.

Deux aldéhydes : l'aldéhyde phénylpropiolique $C^6H^5 \cdot C \equiv C \cdot CHO$ et l'aldéhyde amylpropiolique $C^5H^{11} \cdot C \equiv C \cdot CHO$, et deux acétones : le propionylphénylacétylène $C^6H^5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C^2H^5$ et le butyrylphénylacétylène $C^6H^5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C^3H^7$ ont été mis en œuvre. J'ai, d'autre part, employé quatre dérivés halogénés de la série grasse : l'iodure de méthyle, le bromure d'éthyle, l'iodure de propyle et l'iodure d'isobutyle, et un dérivé aromatique : le bromure de phényle.

J'aurais voulu étudier un plus grand nombre de cas ; mais l'obtention des carbures acétyléniques, matières premières de mes recherches, est longue, pénible et toujours onéreuse. De plus les rendements dans la préparation des aldéhydes et des acétones acétyléniques sont souvent peu élevés. Je me suis d'ailleurs attaché à perfectionner les méthodes de préparation de ces corps, et, dans une certaine mesure, j'y ai réussi.

Ce travail comprendra naturellement deux parties. La première aura pour objet la condensation des aldéhydes à fonction acétylénique avec les dérivés organo magnésiens ; et la deuxième, la condensation des acétones acétyléniques avec les mêmes réactifs.

A. — CONDENSATION DES ALDÉHYDES ACÉTYLÉNIQUES $R \cdot C \equiv C \cdot CHO$
 AVEC LES DÉRIVÉS ORGANO-MAGNÉSIENS HALOGÉNÉS $R' \cdot Mg \cdot X$.
 ALCOOLS SECONDAIRES ACÉTYLÉNIQUES $R \cdot C \equiv C \cdot CHOH \cdot R$.

Plusieurs alcools secondaires acétyléniques ont déjà été préparés par MM. Moureu et Desmots (1) en condensant les aldéhydes

(1) Ch. MOUREU et DESMOTS, *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 314.

ordinaires R-CHO avec les carbures acétyléniques sodés R-C≡CNa. Dans ce travail, nous avons renversé l'ordre de synthèse. C'est ainsi, par exemple, que nous préparons le phényl₁ butine₁-ol₂ C⁶H⁵-C≡C-CHOH-CH³ en condensant l'aldéhyde phénylpropio-

$$\begin{array}{cccc} & 1 & 2 & 3 \\ & | & | & | \\ \text{C}^6\text{H}^5 & -\text{C}\equiv\text{C} & -\text{CHOH} & -\text{CH}^3 \\ & & & 4 \end{array}$$
lique C⁶H⁵-C≡C-CHO avec l'iodure de méthyl-magnésium CH³MgI. Les auteurs précités avaient obtenu le même corps, qu'ils avaient nommé acétaldéhyde-phénylacétylène, en traitant l'acétaldéhyde CH³-CHO par le phénylacétylène sodé C⁶H⁵-C≡CNa.

Nos expériences ont porté sur deux aldéhydes acétyléniques : l'aldéhyde phénylpropiolique C⁶H⁵-C≡C-CHO et l'aldéhyde amylpropiolique C⁵H¹¹-C≡C-CHO. Nous avons préparé ces corps en appliquant la réaction découverte récemment par MM. Moureu et Delange (1), qui consiste à faire réagir les carbures sodés, en suspension dans l'éther anhydre, sur le formiate d'éthyle, et à traiter ensuite par l'eau le mélange obtenu.

Les carbures acétyléniques ont été eux-mêmes préparés par les procédés des mêmes auteurs (2).

Nous avons étudié avec soin ces diverses préparations. Nous avons réussi à rendre plus avantageuse, celle de l'aldéhyde phénylpropiolique. Nous commencerons donc par exposer en détail la méthode suivie pour obtenir ce composé : nous étudierons ensuite la condensation de nos deux aldéhydes acétyléniques avec les divers composés organo-magnésiens.

Préparation de l'aldéhyde phénylpropiolique. — C'est à MM. Moureu et Delange (1) qu'est dû le principe de la préparation que j'ai adoptée pour cette aldéhyde : on fait réagir le phénylacétylène sodé C⁶H⁵-C≡CNa, en suspension dans l'éther, sur le formiate d'éthyle HCO²-C²H⁵, et on jette le mélange dans l'eau ; de la liqueur éthérée, on retire l'aldéhyde par rectification.

MM. Charon et Dugoujon (3) ont perfectionné la méthode : ils ajoutent de l'acide acétique au mélange avant le traitement par l'eau. Enfin une préparation détaillée, où ils utilisent cette importante modification, a été décrite dernièrement par MM. Moureu et Delange (4).

Ces auteurs ont signalé qu'une partie du sodium n'entrait pas en réaction, et restait sous forme de grains brillants au fond du

(1) CH. MOUREU et R. DELANGE, *Bull. Soc. chim.*, t. 25, p. 155.

(2) CH. MOUREU et R. DELANGE, *Ann. phys. chim.*, 7^e série, t. 25, février 1902.

(3) CHARON et DUGOUJON, *C. R.*, t. 137, p. 125.

(4) CHARON et R. DELANGE, *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 1329.

vase à réaction, après l'addition du carbure sodé au formiate d'éthyle. J'ai pu rendre la réaction plus complète en employant une poudre de sodium plus fine.

Pour obtenir cette dernière, on fond d'abord le métal alcalin sous une couche d'huile de vaseline, puis on agite vivement jusqu'à ce que sa température soit devenue notablement inférieure à son point de fusion. On tamise la poudre, ainsi enduite de son véhicule protecteur, à l'aide d'une toile de cuivre à mailles serrées semblables à celles qui sont employées pour les analyses organiques. Avant de l'utiliser, on la lave à l'éther anhydre, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne tache plus le papier.

On introduit dans un ballon surmonté d'un bon réfrigérant ascendant, le tout ayant été au préalable soigneusement desséché, 4^{sr},60 de sodium pulvérisé et tamisé, et 100 cc. d'éther anhydre, et on y ajoute peu à peu 22 gr. de phénylacétylène (théorie 20^{sr},40). La réaction est d'abord très vive, et l'éther entre en ébullition; lorsqu'elle s'est calmée, on chauffe à reflux au bain-marie pendant deux heures. Au bout de ce temps, le carbure sodé en suspension dans l'éther se présente en flocons blancs et légers. On refroidit la bouillie à — 5°, et on la projette, par petites portions, dans un autre ballon refroidi lui-même et contenant 20 gr. (théorie 14^{sr},80) de formiate d'éthyle. On laisse le mélange s'élever lentement jusqu'à la température ambiante; on aperçoit un léger dégagement gazeux, pendant que la liqueur éthérée devient limpide par suite de la dissolution complète du carbure sodé. Il ne reste bientôt, au fond du ballon, qu'une quantité de sodium insignifiante. On refroidit alors de nouveau, on ajoute 13 gr. d'acide acétique cristallisable, qui détermine la formation d'un précipité gélatineux, et on jette le tout dans un excès d'eau froide. La couche éthérée est décantée, lavée au bicarbonate de potasse et à l'eau, et séchée sur le sulfate de soude anhydre.

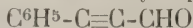
On obtient, après l'évaporation de l'éther, 27 gr. de produit brut. Par rectification, on récupère 9 gr. de phénylacétylène, et on obtient 13^{sr},75 d'aldéhyde phénylpropiolique distillant à 110-118° sous 15 mm.

En rectifiant le phénylacétylène récupéré de 10 opérations semblables, j'ai isolé 19 gr. d'aldéhyde acétylénique; cette augmentation du rendement porte à 15^{sr},60 la proportion d'aldéhyde phénylpropiolique obtenue en mettant en œuvre 22 gr. de phénylacétylène. Le rendement est ainsi de 70 0/0 du poids de carbure employé.

Quant à l'aldéhyde qui passait à la première distillation à 110-

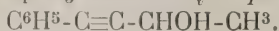
118° sous 15 mm., elle est sensiblement pure, et peut servir directement pour les réactions.

1. — *Condensation de l'aldéhyde phénylpropiolique*



avec l'iodure de magnésium-méthyle $\text{CH}^3\text{-MgI}$.

Phényl₁-butine₁-ol₃ (acétaldéhyde-phénylacétylène)



Dans un ballon de 120 cc., surmonté d'un bon réfrigérant à reflux, on introduit 2^{gr},40 de magnésium coupé (1/10 d'atome) et 25 cc. d'éther anhydre, puis, peu à peu, 18 gr. (calc. 14^{gr},20) d'iodure de méthyle. La réaction commence d'elle-même, et l'éther entre bientôt en ébullition; lorsqu'elle cesse, au bout de trois quarts d'heure, on l'entretient pendant deux heures, en chauffant au bain-marie, pour compléter la dissolution du magnésium, dont il reste à la fin quelques traces, sous la forme d'une poudre grisâtre (1).

Le ballon, séparé de son réfrigérant et bien bouché, est placé dans un mélange réfrigérant, qui abaisse la température de son contenu jusque vers — 5°; on y ajoute alors, par petites portions, et après l'avoir au préalable refroidie vers 0°, une solution de 13 gr. (1/10 de mol.) d'aldéhyde phénylpropiolique dans 50 cc. d'éther anhydre.

Chaque addition provoque comme un violent bruit de fer rouge, et une élévation de température sensible au thermomètre. En conduisant l'opération avec beaucoup de ménagements, la température ne s'élève pas au-dessus de + 10°. Lorsque la totalité de l'aldéhyde a été ajoutée, on laisse revenir le tout à la température ordinaire en agitant fréquemment. Bientôt il se forme, au sein du liquide, un précipité blanc jaunâtre cristallin, qui, en quelques minutes, se sépare complètement. Ce précipité, qui a été séparé et analysé, comme on le verra plus loin, est constitué par l'union intégrale de l'aldéhyde phénylpropiolique et de l'iodure de méthylmagnésium avec une molécule d'éther de cristallisation.

On décante la liqueur claire, qui ne contient en dissolution que de petites quantités d'aldéhyde phénylpropiolique resté intact (environ 1 gr.).

On délaie dans l'éther le produit solide resté dans le ballon à réaction, on jette la bouillie ainsi formée dans l'eau froide, et on

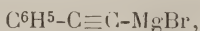
(1) Je me suis trouvé fort bien, pour entretenir une douce ébullition, de placer, au-dessous du ballon, une lampe électrique à incandescence ordinaire.

ajoute 5 cc. d'acide acétique cristallisable (1) pour dissoudre la magnésie mise en liberté. La liqueur étherée est ensuite lavée au bicarbonate de potasse, puis à l'eau, et desséchée sur le sulfate de soude anhydre. Cette solution est de couleur ambrée, et laisse, après la séparation de l'éther, 13^{gr},70 de produit brut, qui, au bain d'huile à 150° et sous une pression de 16 mm., distille en donnant 7^{gr},50 d'alcool acétylénique passant à 132-134°. Un goudron solide assez abondant reste dans le ballon.

Le phényl₁-butine₁-ol₃ est un produit d'apparence huileuse, de couleur à peine ambrée, d'odeur presque nulle. Les constantes physiques sont les suivantes: D₀⁰, 1,0449; D₄^{13,6}, 1,0363; indice de réfraction, à + 12°, 6, 1,57305.

MM. Moureu et Desmots (2) avaient déjà préparé ce corps en faisant réagir le phénylacétylène sodé sur l'aldéhyde acétique; il bouillait à 148-149° sous 29 mm. et sa densité était D₀⁰ = 1.0431.

Plus récemment encore, M. Moureu l'a obtenu de nouveau (3) par l'action du phénylacétylène bromo-magnésien



sur l'acétaldéhyde CH³-CHO; le produit ainsi préparé avait pour densité D₀ = 1.042.

Analyse. — Substance, 0^{gr},2865; CO₂, 0^{gr},8594; H₂O, 0^{gr},1846; C 0/0, 81.88; H, 7.15; — calc.: C 0/0, 82.19; H, 6.84.

Dans l'analyse élémentaire du phénylbutinol, comme dans celle des autres alcools acétyléniques que j'ai étudiés, j'ai remarqué que les dernières traces de carbone étaient extrêmement difficiles à brûler. La combustion n'est complète qu'à la condition de faire passer l'oxygène pur dans le tube à analyse chauffé au rouge pendant 6 à 8 heures.

Combinaison iodo-magnésienne $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-C}\begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{H} + (\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{O} \\ \text{OMgI} \end{cases}$

— Le produit solide qui apparait, ainsi que je l'ai déjà signalé, à la fin de l'opération, dans l'action de l'aldéhyde phénylpropiolique sur l'iodure de méthyl-magnésium en présence d'éther, est formé

(1) La quantité d'acide acétique théoriquement nécessaire pour dissoudre la magnésie est moindre que 5 cc.; mais j'ai dû en employer un petit excès, sans lequel l'éther donne avec la solution magnésienne aqueuse une émulsion difficile à détruire.

(2) Ch. MOUREU et DESMOTS, *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 371.

(3) Ch. MOUREU, *Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 155.

par l'union intégrale de ces deux corps avec une molécule d'éther.

Pour l'isoler, on lave plusieurs fois par décantation, dans le ballon à réaction, la masse cristalline avec de l'éther anhydre ; on évapore ensuite le dissolvant dans le vide vers $+ 50^{\circ}$, en ménageant une rentrée d'air. Le produit ainsi obtenu est une poudre cristalline blanc jaunâtre, déliquescente, et exhalant instantanément l'odeur d'éther au contact de l'air. On doit la conserver dans des flacons très secs, et hermétiquement bouchés.

Analyse. — J'ai déterminé l'iode et le magnésium. Les pesées de la substance doivent être faites aussi promptement que possible, à cause de son extrême altérabilité à l'air.

a) Pour doser l'iode : on décompose par l'eau la substance, on dissout la magnésie mise en liberté au moyen de l'acide azotique employé en quantité strictement nécessaire, et on précipite par le nitrate d'argent.

b) J'ai dosé la *magnésie* en traitant un poids connu de produit par l'acide sulfurique concentré, et en calcinant avec précaution le sulfate obtenu jusqu'à poids constant.

1^o Substance, 0^{gr},3851 ; AgI, 0^{gr},2498 ; I 0/0, 35.04 — calc. : I 0/0, 34.32.

2^o Substance, 1^{gr},6982 ; MgO pesée, 0^{gr},2195 ; Mg 0/0, 6.94 — calc. : Mg 0/0, 6.48.

On voit que les chiffres obtenus sont un peu forts ; il n'y a pas lieu de s'en étonner, si l'on songe que le produit perd nécessairement un peu d'éther pendant la pesée, si rapide qu'elle soit.

Blaise avait déjà décrit des combinaisons analogues (1) ; mais, plus heureux que moi, il a pu séparer la molécule d'éther de cristallisation en chauffant dans le vide à $170-180^{\circ}$. Le corps que j'ai obtenu avec l'acétaldéhyde-phénylacétylène, pas plus que ceux dont je parlerai ultérieurement, n'a pu supporter ce traitement ; il a fourni déjà, à une température notablement plus basse, une masse charbonneuse, légère et friable.

Action du phénylbutinol sur le bi-chlorure de mercure. — On sait que les composés à fonction acétylénique possèdent en général la propriété de donner, sous l'action du sublimé corrosif, des combinaisons mercurielles, qui, hydrolysées, fournissent des corps à fonction cétonique (2).

Le phénylbutinol, comme la plupart des composés acétyléniques,

(1) BLAISE, *C. R.*, t. 132, p. 840.

(2) KUTSCHEROW, *Berichte*, t. 17, p. 13.

réagit sur le sublimé ; cependant, l'hydrolyse du produit formé ne donne point naissance à un alcool cétonique, mais semble plutôt régénérer l'alcool acétylénique initial.

L'obtention d'un composé pur, dans l'action de l'acétaldéhyde-phénylacétylène sur le sublimé, est une opération fort délicate. Après une série d'essais infructueux, effectués tant en milieu aqueux qu'en milieu hydro-alcoolique, je me suis arrêté au mode opératoire suivant, qui conduit sûrement à un corps bien cristallisé et parfaitement défini.

Dans 15 cc. d'alcool à 90°, on dissout 4 gr. de sublimé et 2 gr. d'alcool acétylénique. Au bout de quelques heures, la liqueur, claire au début, commence à se troubler. Après 48 heures, un produit plus ou moins coloré, de consistance pâteuse, s'est séparé au fond du vase. On décante la liqueur claire, on reprend l'huile visqueuse par l'alcool à 90° froid en quantité suffisante pour assurer sa dissolution complète. Si on laisse ensuite le dissolvant s'évaporer à l'air libre, on obtient, après essorage du résidu, 2^{gr},70 d'un produit solide, qu'il suffit de faire cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool à 90° pour qu'il soit tout à fait pur.

Le corps ainsi obtenu se présente en aiguilles prismatiques, légèrement jaunâtres. Il est soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme, le benzène, peu soluble dans la ligroïne légère, et à peu près insoluble dans l'eau. Il fond nettement à 111° (Bloc Maquenne).

Analyse. — J'ai dosé, dans cette combinaison, le chlore et le mercure par la méthode à la chaux sodée qu'a perfectionnée M. François (1). Je me permettrai seulement une remarque à cet endroit. L'auteur, qui analysait des corps minéraux, ajoutait 1 gr. d'acide oxalique au contenu du tube, afin de suivre la marche de l'opération à l'aide du dégagement gazeux. Dans l'analyse des corps organiques, comme celui sur lequel j'ai opéré, la production des gaz est trop abondante et rend l'opération trop longue, si l'on emploie cette quantité d'acide oxalique ; aussi est-il préférable d'en réduire la proportion à 0^{gr},30.

1^o substance, 0^{gr},961 ; mercure, 0^{gr},5013 ; AgCl, 0^{gr},3654 ; Hg 0/0, 52.16 — Cl, 9.40.

Si le produit était formé par l'union du sublimé avec l'acétaldéhyde-phénylacétylène molécule à molécule, la teneur en mercure serait de 47,96 0/0, et celle en chlore de 17, 02 0/0.

Les résultats de l'analyse correspondent, au contraire, à la for-

(1) FRANÇOIS, *J. Ph. et Chim.* t. 29. p. 493.

mule $C^6H^5-C\equiv C-CH(OHgCl)-CH^3$; l'hydrogène alcoolique aurait été remplacé par le résidu monovalent $HgCl$; ce composé doit, en effet, contenir théoriquement 52,56 0/0 de mercure et 9,32 de chlore.

Hydrolyse. — Afin de vérifier cette manière de voir, j'ai effectué l'hydrolyse de la combinaison mercurielle.

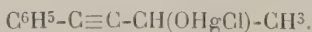
J'ai pris à cet effet 3^{sr},15 de produit, et je l'ai chauffé à l'ébullition à reflux pendant 20 heures, avec 50 cc. d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 5 0/0. Au bout de ce temps, une masse pâteuse et lourde, d'aspect brun verdâtre, adhère au fond du ballon; on rejette la partie aqueuse, qui ne retient pas trace du mercure. On lave le résidu à l'alcool, pour éliminer l'huile brune dont il sera parlé plus loin, puis à l'éther. On obtient ainsi 4^{sr},80 de poudre jaune verdâtre, dont l'aspect rappelle celui du turbith minéral. L'analyse qualitative que j'en ai faite m'a montré qu'elle est constituée par un mélange de sous-sulfate mercurieux et de calomel; j'ajouterai qu'on y distinguait en outre des globules de mercure métallique.

La liqueur alcoolique résultant de l'épuisement de la masse pâteuse, et qui tient en dissolution une huile brune, est étendue d'un grand excès d'eau; on épuise à l'éther et, après un lavage à l'eau, la couche éthérée est mise à sécher sur le sulfate de soude anhydre. On évapore l'éther, le résidu huileux pèse 0^{sr},90; on le soumet à la distillation dans le vide. J'ai recueilli ainsi, entre 120° et 130° sous 15 mm., environ 0^{sr},30 d'huile jaunâtre, que j'ai analysée: substance, 0^{sr},4299; CO^2 , 0^{sr},3768; H^2O , 0^{sr},0926; C 0/0, 79.04 — H, 7.92.

Or, l'alcool acétylénique qui résulterait de l'hydratation du phénylbutinol contiendrait 73.17 0/0 de carbone et 7.31 0/0 d'hydrogène, tandis que l'alcool lui-même renferme 82.19 0/0 de carbone et 6.84 0/0 d'hydrogène.

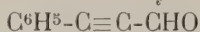
En tenant compte des causes d'erreur inhérentes à la faible quantité de matière analysée, et surtout à la rectification très imparfaite du produit soumis à la combustion, il semble qu'on doive rapporter les résultats de cette dernière à l'acétaldéhyde-phénylacétylène, dont le point d'ébullition est d'ailleurs peu éloigné de celui du produit analysé.

Il est donc très vraisemblable que, dans la combinaison mercurielle de l'acétaldéhyde-phénylacétylène, le résidu $HgCl$ remplace l'hydrogène alcoolique et que le composé répond à la formule de constitution :



Les difficultés expérimentales de ces recherches m'ont seules empêché d'éclaircir complètement ce point.

II. — Condensation de l'aldéhyde phénylpropiolique



avec le bromure d'éthylmagnésium $\text{C}^2\text{H}^5\text{-MgBr}$.

Phényl-1-pentine-1-ol-3 $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CHOH-C}^2\text{H}^5$.

J'ai fait réagir, en suivant exactement le même mode opératoire que dans l'exemple précédent, le bromure d'éthylmagnésium, préparé avec 2^{gr},40 de magnésium, 25 cc. d'éther anhydre, et 14 gr. de bromure d'éthyle, sur une solution de 13 gr. d'aldéhyde phénylpropiolique dans 30 cc. d'éther anhydre.

La réaction est très vive ; à la fin de l'opération, un corps cristallisé apparaît, qui se dépose lentement. Après avoir décanté la liqueur éthérée, on décompose le produit solide par l'eau, on ajoute de l'acide acétique, puis on isole l'alcool acétylénique formé comme on l'a fait dans l'expérience précédente.

On obtient 9^{gr},50 de phényl-pentinel.

Le phényl-pentinel se présente sous la forme d'une huile faiblement jaunâtre ; son point d'ébullition est 141-143° sous 15 mm ; D_0^0 , 1^{gr},0298 ; D_3^1 , 1^{gr},0138 ; indice de réfraction à + 13°, 1^{gr},5633.

Analyse. — Substance, 0^{gr},285 ; CO_2 pesé, 9^{gr},862 ; H_2O pesée, 0^{gr},1891 ; C 0/0, 82.48 ; H, 7.36 ; calc. : C 0/0, 82.5 ; H, 7.5.

III. — Condensation de l'aldéhyde phénylpropiolique



avec l'iodure de propylmagnésium $\text{C}^3\text{H}^7\text{MgI}$.

Phényl-1-hexine-1-ol-3 $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CHOH-C}^3\text{H}^7$.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, j'ai fait réagir 20 g. d'iodure de propyle sur 2^{gr},40 de magnésium, en présence de 40 cc. d'éther anhydre. La réaction s'amorce et se continue d'elle-même. Lorsqu'elle est presque terminée, deux heures de chauffe au-bain-marie l'achèvent complètement. A la liqueur refroidie vers — 15° on ajoute alors, peu à peu, une solution, refroidie elle-même au préalable à — 15°, de 13 gr. d'aldéhyde phénylpropiolique dans 50 cc. d'éther anhydre. La réaction est vive ; elle développe dans la masse une faible coloration. On sépare, comme à l'ordinaire, la combinaison magnésienne qui se précipite, et on la décompose par l'eau et l'acide acétique. On épuise à l'éther, on lave la couche éthérée au bi-carbonate de potasse et à l'eau pure, on la sèche sur le sulfate de soude, et enfin on évapore l'éther.

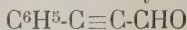
On obtient ainsi 17 gr. d'un résidu huileux plus ou moins coloré; à la distillation dans le vide, au bain d'huile, on recueille 7^{gr},50 de produit passant à 148-153° sous 17 mm. (température du bain d'huile 175°); puis une violente décomposition se produit, et la masse qui reste dans le ballon se transforme en une matière goudronneuse solide.

Il m'a été impossible d'éviter cette décomposition; elle porte sur une proportion de matière d'autant plus considérable que la réaction de l'aldéhyde phénylpropiolique sur l'iodure de propylmagnésium a été faite à une moins basse température.

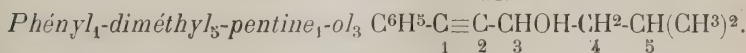
Le produit recueilli à 148-153° sous 17 mm., passe tout entier, dans une deuxième distillation, à 149-152° sous la même pression; il est constitué par le phényl-hexinol $C^6H^5 \cdot C \equiv C \cdot CHOH \cdot C^3H_7$. C'est une huile ambrée, dont la densité à 0° est $D_0 = 1,0180$. Ce corps s'altère spontanément avec le temps; ayant eu besoin de le rectifier quelques semaines après sa préparation, j'ai constaté qu'il laissait à la distillation une proportion notable de résidu goudronneux.

Analyse. — Substance, 0^{gr},2293; CO_2 , 0^{gr},6933; H_2O , 0^{gr},1713; C 0/0, 82,46; H, 8,30 — calc.: C 0/0, 82,76; H 0/0, 8,04.

IV. — Condensation de l'aldéhyde phénylpropiolique



avec l'iodure d'isobutylmagnésium $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH \cdot CH^2MgI$.



L'iodure d'isobutyl-magnésium se prépare, sans difficulté, avec 2^{gr},40 de magnésium, 30 cc. d'éther anhydre, et 22 gr. d'iodure d'isobutyle. On complète la réaction en chauffant pendant quelque temps à reflux.

Le mélange étant refroidi à — 6°, on y ajoute, peu à peu et en agitant, une solution, également refroidie à — 6°, de 13 gr. d'aldéhyde phénylpropiolique dans 30 cc. d'éther anhydre. L'action, tout en étant assez vive, est beaucoup moins violente que celle que j'ai observée antérieurement, avec les termes inférieurs de la série. Il ne se forme pas, même à la longue, de dépôt cristallisé; mais on voit une huile brun foncé gagner lentement le fond du vase à réaction. La liqueur supérieure et l'huile brune fournissent l'une et l'autre de l'alcool acétylénique lorsqu'on les traite par l'eau, ainsi que je m'en suis assuré directement. Aussi, pour simplifier l'opé-

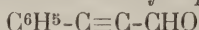
ration, convient-il de jeter le tout dans un excès d'eau glacée. On isole l'alcool acétylénique en distillant dans le vide le produit d'évaporation de la solution éthérée.

A côté d'une proportion considérable de goudron, j'ai obtenu 5^{gr},50 d'un produit passant à 149-151° sous 16 mm.

C'est une huile à peine colorée, d'odeur faible et de densité D_0 1,0148.

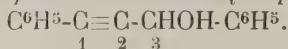
Analyse. — Substance, 0^{gr},2651; CO₂, 0^{gr},7942; H₂O, 0^{gr},2078; C 0/0, 81.7; H, 8.71 — calc. : C 0/0, 82.97; H, 8,51.

V. — Coudensation de l'aldéhyde phénylpropiolique



avec le bromure de phényl-magnésium C^6H^5-MgBr .

Diphényl_{1.3}-propinol ou benzaldéhyde-phénylacétylène



1 2 3

Dans un ballon monté à reflux, on place 2^{gr},40 de magnésium, 30 cc. d'éther anhydre, et on ajoute d'un coup 16^{gr},50 de bromure de phényle. On amorce la réaction par l'addition d'un petit cristal d'iode. On achève finalement la dissolution du magnésium en chauffant le mélange à reflux pendant quelque temps.

On refroidit alors le contenu du ballon jusqu'à —5°, et on y ajoute, avec précaution, la solution, préalablement refroidie à —5°, de 13 gr. d'aldéhyde phénylpropiolique dans 30 cc. d'éther anhydre.

L'échauffement de la masse se produit comme toujours; mais si l'on opère avec ménagement, la température ne s'élève pas au-dessus de +5°. Finalement, après une heure de repos, un abondant dépôt de cristaux très denses s'est formé au fond du ballon. On sépare ces derniers par décantation de la liqueur éthérée (laquelle ne fournit, par le traitement ultérieur à l'eau acétique, que très peu d'alcool acétylénique), et on opère comme à l'habitude la décomposition de cette combinaison par l'eau acétique; par extraction à l'éther, puis distillation de celui-ci, on obtient 10 gr. de produit passant à 198-205° sous 15 mm.

A la rectification, on retire 7 gr. de produit distillant à 208°,5-209°,5 (corr.) sous la même pression. Ici encore on observe la production d'une forte proportion de goudron.

Le benzaldéhyde-phénylacétylène ou diphényl-1.3-propinol ainsi obtenu est une huile incolore, ayant pour densité $D_0^0 = 1,1127$ et $D_4^{17,03} = 1,0964$; son indice de réfraction à 17°,5 est 1,6173.

Je rapprocherai de ces constantes physiques, celles que MM. Moureu et Desmots (1) ont déjà déterminées pour le même corps, obtenu en faisant réagir le phénylacétylène sodé sur l'aldéhyde benzylique : point d'ébullition, 220-222° sous une pression de 20 mm. ; $D_0^0 = 1,116$:

Analyse. — Substance, 0^{gr},2750 ; CO², 0^{gr},8763 ; H²O, 0^{gr},1595 ; CO/0, 86.90 ; H, 6.44 — calculé : C 0/0. 86.53 ; H, 5.77.

Composé bromo-magnésien $C^6H^5C \equiv C - C \begin{matrix} \swarrow OMgBr \\ H \\ \searrow C^6H^5 \end{matrix} + (C^2H^5)_2O$.

J'ai isolé cette combinaison en suivant le même mode opératoire que pour le corps correspondant obtenu dans le cas de l'acétaldéhyde-phénylacétylène ; l'analyse a été également effectuée d'une façon identique. En voici les résultats : 1° Substance, 0^{gr}.5035 ; AgBr pesé, 0,2414 : Br, 20.40, 0/0 ; calc. 20.77 0/0. 2° Substance, 1^{gr}.5633 ; MgO pesée, 0.1627 ; Mg, 6.24 0/0 ; Calc. 6.23 0/0.

La concordance des chiffres théoriques avec ceux fournis par l'analyse me permet d'affirmer que cette combinaison contient une molécule d'éther. Pratiquement, cette assertion est vérifiée par l'odeur d'éther que dégage ce produit en s'hydratant à l'air libre. En flacon paraffiné, le corps se conserve bien.

VI. — Action de l'aldéhyde amypropiolique $C^3H^{11}-C \equiv C-CHO$ sur les dérivés organo-magnésiens halogénés $RMgX$.

La condensation de quelques aldéhydes saturés $R-CHO$ avec l'œnanthylidène sodé $C^3H^{11}-C \equiv CNa$, a permis à MM. Moureu et Desmots (2) de préparer aisément une série d'alcools acétyléniques secondaires $C^3H^{11}-C \equiv C-CHOH-R$. Moins heureux que ces auteurs, je n'ai pu obtenir aucun alcool acétylénique en faisant agir les composés organo-halogéno-magnésiens sur l'aldéhyde amypropiolique que MM. Moureu et Delange ont préparé dernièrement en condensant le formiate d'éthyle avec l'œnanthylidène sodé. La réaction est très vive : on retrouve une partie notable de l'aldéhyde mise en œuvre, et il se forme toujours des produits bruns, non distillables sans décomposition. Au lieu d'être simple comme dans le cas de l'aldéhyde phénylpropiolique, elle semble très complexe, et donne naissance à des produits de condensation élevés.

(1) Ch. MOUREU et H. DESMOTS, *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 372.

(2) Ch. MOUREU et H. DESMOTS, *Comptes rendus*, t. 134, p. 355.

B. — CONDENSATION DES ACÉTONES ACÉTYLÉNIQUES $R-C\equiv C-CO-R'$
AVEC LES DÉRIVÉS ORGANO-MAGNÉSIENS HALOGÉNÉS $RMgX$.

Nos expériences ont porté sur deux acétones : le propionylphénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CO-C^2H^5$, et le butyrylphénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CO-C^3H^7$, d'une part, et sur deux composés organo-magnésiens halogénés : l'iodure de méthyl-magnésium CH^3MgI , et le bromure d'éthyl-magnésium C^2H^5MgBr .

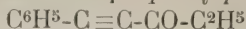
Les deux acétones acétyléniques ont déjà été obtenues par nous en collaboration avec M. Moureu (1), en faisant agir les chlorures de propionyle et de butyryle sur le phénylacétylène sodé. Nous avons repris, pour l'étudier plus spécialement, la préparation du propionylphénylacétylène, et nous avons réussi à la modifier avantageusement, par l'emploi du sodium finement pulvérisé dont il a parlé plus haut.

Préparation du propionylphénylacétylène. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on introduit 4^{gr},60 de sodium pulvérisé et tamisé, et 100 cc. d'éther anhydre ; puis on y ajoute, par portions de 5 gr. environ, 22 cc. (Calc. 20^{gr},40) de phénylacétylène ; on termine la dissolution du sodium en faisant bouillir le mélange pendant deux heures. On refroidit alors la bouillie de carbure sodé vers -5° , et on la verse peu à peu dans une solution de 20 gr. (calc. 18^{gr},50) de chlorure de propionyle dans 50 cc. d'éther anhydre. L'attaque commence aussitôt, la température s'élève, mais l'ébullition ne se produit pas ; on termine par une ébullition au bain-marie et à reflux pendant deux heures. Au bout de ce temps, le contenu du ballon est presque limpide. A ce mélange préalablement refroidi, on ajoute 13 gr. d'acide acétique cristallisable ; il se forme un précipité gélatineux d'acétate de sodium, et l'on verse le tout dans un excès d'eau froide.

La solution étherée, lavée au bi-carbonate du potasse, puis à l'eau, est séchée sur le sulfate de soude anhydre. On sépare l'éther par distillation au bain-marie ; il reste 32^{gr},60 de produit brut, que l'on rectifie dans le vide.

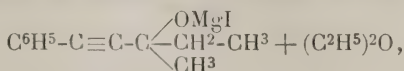
On recueille d'abord 9 gr. de phénylacétylène, passant à la première distillation à $134-140^{\circ}$, puis 14^{gr},30 de propionylphénylacétylène sous 12 mm., et, à la seconde, à $134-135^{\circ}$ sous la même pression. Les rendements atteignent 650/0 du poids de carbure mis en œuvre.

(1) Ch. MOUREU et M. BRACHIN, *Bull. Soc. chim.*, t. 31. p. 345.

I. — *Condensation du propionylphénylacétylène*

avec l'iodure de méthyl-magnésium CH^3MgI .

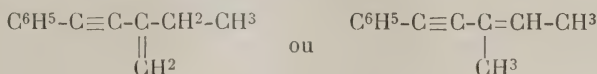
Le propionylphénylacétylène agit régulièrement sur l'iodure de méthyl-magnésium en solution étherée, en donnant le composé



que nous avons pu isoler ; quand on décompose par l'eau ce produit complexe et qu'on soumet à la distillation l'alcool tertiaire

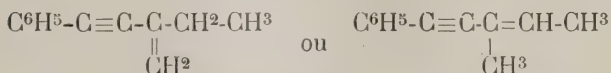
formé $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-C}(\text{OH})\text{-CH}^2\text{-CH}^3$, il perd une molécule d'eau, en
 CH^3

donnant un carbure qui possède à la fois une liaison acétylénique et une liaison éthyénique, et qui doit répondre, par conséquent, à l'une des deux formules de structure suivantes :



Nous appellerons ce carbure :

Butylène-phénylacétylène.



On prépare d'abord à la façon habituelle l'iodure de méthyl-magnésium, avec 1^{gr},64 de magnésium, 10^{gr},60 d'iodure de méthyle et 20 cc. d'éther anhydre. Le réactif ayant été préalablement refroidi à — 10° au moyen d'un mélange de glace et de sel, on y ajoute avec précaution la solution, également refroidie à l'avance, de 10^{gr},70 de propionylphénylacétylène dans 50 cc. d'éther anhydre. La réaction est très vive : elle se termine, comme dans le cas des aldéhydes, par la précipitation d'un corps cristallin, presque entièrement blanc. Si l'on décante la liqueur étherée, et qu'on la verse dans l'eau refroidie, on n'observe qu'un très léger trouble, produit par la mise en liberté de quelques traces de magnésie ; aussi l'éther n'abandonne par évaporation qu'un résidu insignifiant.

Le produit cristallin pèse 20^{gr},20 ; on le recouvre d'une couche d'éther, et on le jette peu à peu dans l'eau froide ; il se produit immédiatement un abondant précipité blanc, que l'on dissout à

l'aide de 5^{cc},3 d'acide acétique cristallisable. La couche étherée, après lavage au bi-carbonate de potasse, puis à l'eau, est desséchée sur le sulfate de soude. Après qu'on a chassé l'éther au bain-marie, le résidu (9^{gr},30) se présente sous forme d'une huile brune, mélangée de gouttes d'eau nettement visibles, qui proviennent sans doute de la déshydratation plus ou moins complète de l'alcool tertiaire à la température du bain-marie. On reprend par l'éther, on sèche de nouveau cette solution étherée, on évapore l'éther, et on rectifie le résidu dans le vide. J'ai obtenu 5^{gr},50 de produit passant à 119-122° sous 20 mm. ; le reste s'est décomposé avec mise en liberté de vapeurs d'iode.

Le produit 119-122° n'est pas pur, et renferme de petites quantités d'iode. On l'en débarrasse en le chauffant pendant une heure à 100°, dans le vide, en présence de 1/10^e de son poids de sodium. Il passe maintenant à la distillation à 113-115° sous 15 mm. ; il constitue le butylène-phénylacétylène sensiblement pur.

C'est un liquide très réfringent, à peu près incolore, beaucoup plus fluide que les alcools obtenus précédemment ; il possède une odeur aromatique voisine du géranium rosat. Sa densité à 0° est de $D_0 = 0.9452$, et, à + 13°, $D_4^{13} = 0.93$; son indice de réfraction à + 13° = 1.5828.

Analyse. — Substance, 0^{gr},2690 ; CO₂, 0^{gr},9020 ; H₂O, 0^{gr},2064 ; C, 91.46 0/0 ; H, 8.52 ; calc. H, 7.69 ; C, 92.30.

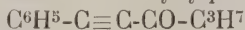
Composé $C^6H^5-C \equiv C-C \begin{array}{l} \nearrow CH^3 \\ \searrow CH^2-CH^3 + (C^2H^5)_2O \\ \searrow OMgI \end{array}$. Ce corps a été

isolé à la façon habituelle. Il peut se conserver longtemps dans un flacon dont le bouchon est soigneusement paraffiné.

Analyse — 1° Substance, 0^{gr},3983 ; AgI, 0^{gr}.2321 ; I, 31.49 ; Calc. I 0/0 31.90.

2° Substance, 2^{gr},11 ; MgO, 0^{gr},2195 ; Mg, 6.24 ; Calc. Mg, 0/0, 6.03.

II. — Condensation du butyrylphénylacétylène



avec le bromure d'éthyl-magnésium C^2H^5MgBr ,

Éthylpropylphénylacétylène-carbinol $C^6H^5-C \equiv C-C \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \searrow C^3H^7 \\ \searrow C^2H^5 \end{array}$.

Le bromure d'éthyl-magnésium ayant été préparé avec 2^{gr},51 de magnésium, 30 cc. d'éther anhydre, et 13 gr. de bromure d'éthyle, et refroidi ensuite à - 7°, on y verse, par petites portions et en agitant,

une solution également refroidie de 18 gr. du butyrylphénylacétylène dans 60 cc, d'éther anhydre. La réaction est énergique; la liqueur reste limpide. On n'y aperçoit, après qu'on l'a laissée revenir à la température ordinaire, aucun précipité solide; mais il se sépare une huile brune, qui paraît se redissoudre par une agitation prolongée. On jette le tout dans l'eau glacée, et on dissout le précipité blanc de magnésie formé dans de l'acide acétique. La couche éthérée est lavée ensuite au bicarbonate de potasse, puis à l'eau, et desséchée sur le sulfate de soude anhydre. La distillation de l'éther a abandonné 18^{gr},50 de produit brut, qui, soumis à la distillation dans le vide, a donné 13^{gr},50 d'un corps bouillant à 146-154° sous une pression de 14 mm.

J'ai fractionné le produit par une nouvelle rectification, et j'ai obtenu 1^{gr},50 bouillant à 149° sous 12 mm., 4 gr. bouillant à 149-150° sous 13 mm., 6 gr. bouillant à 151-153° sous 13 mm.

J'ai étudié spécialement la portion 151-153°, qui est la plus abondante; rectifiée de nouveau, elle passe à 155-157° sous 16 mm. et a pour densité 0.9885 à 0°.

Analyse. — Substance 0^{gr},2895; CO₂, 0^{gr},8784; H₂O, 0.2311 C, 82.75; H, 8.87: Calc. C 0/0 83.16; 0/0 8.92.

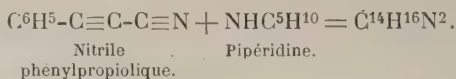
Il est vraisemblable que cet alcool tertiaire est susceptible de se déshydrater, comme le précédent, en donnant un carbure à la fois éthylénique et acétylénique. Les difficultés de sa préparation m'ont seules empêché de l'étudier plus complètement.

N° 176. — Condensation des nitriles acétyléniques avec les amines. Méthode générale de synthèse de nitriles acryliques β -substitués β -aminosubstitués; par MM. Ch. MOUREU et I. LAZENNEC.

Si l'on met en contact un nitrile acétylénique $R-C\equiv C-C\equiv N$ avec une amine primaire ou secondaire grasse, une vive réaction ne tarde pas à se déclarer, qui se manifeste par un échauffement notable du mélange. Il est bon, étant donnée la violence de l'attaque, de diluer les deux corps réagissants dans un solvant tel que l'alcool, et de chauffer ensuite pendant quelque temps la liqueur alcoolique. La réaction s'effectue exactement molécule à molécule, et le nouveau composé se forme en quantité théorique.

L'action de la pipéridine sur le nitrile phénylpropiolique, par exemple, donne ainsi naissance à un produit dont la formule cor-

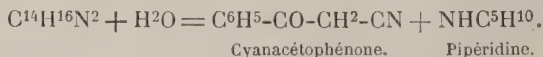
respond à la combinaison intégrale, en proportions moléculaires, des deux substances mises en œuvre :



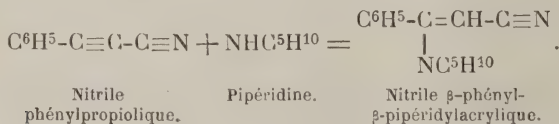
Les amines aromatiques peuvent également réagir sur les nitriles acétyléniques ; mais l'attaque est en général lente, et la réaction n'a pas la netteté qu'on rencontre dans le cas des amines grasses.

De quelle manière se fait l'union de l'amine avec le nitrile acétylénique ? L'action des acides sur le produit formé va immédiatement nous permettre de répondre à cette question.

Chaufions, par exemple, avec de l'acide chlorhydrique étendu le corps résultant de la combinaison du nitrile phénylpropiolique avec la pipéridine ; nous le décomposons ainsi rapidement et complètement : il y a formation du nitrile β -cétonique correspondant ou cyanacétophénone, et la pipéridine est régénérée :

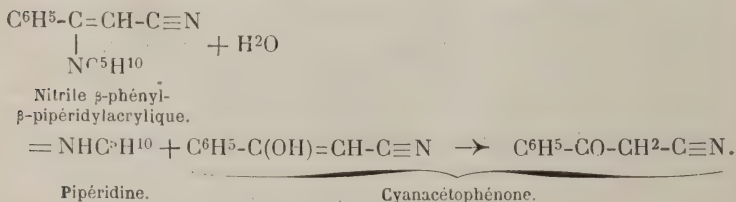


Ce dédoublement, d'une grande netteté, montre clairement que, en agissant sur le nitrile, l'amine s'était fixée sur la liaison acétylénique, de la manière suivante :



Cette fixation exigeant la présence d'au moins 1 at. d'hydrogène lié à l'azote de l'amine, il est évident que les amines primaires et secondaires seront seules à réagir.

Quant à l'hydrolyse, elle se conçoit sans difficulté :



Nous avons établi le caractère général de ces réactions en étudiant les produits obtenus avec trois amines grasses : la diéthyl-

lamine, la benzylamine et la pipéridine, d'une part, et trois nitriles : les nitriles amylpropiolique, hexylpropiolique et phénylpropiolique, d'autre part.

Les nouveaux composés sont des corps neutres. Un fait très remarquable est leur grande sensibilité à l'égard des acides. Ainsi, le dédoublement s'opère fort bien quand on dirige un courant de gaz HCl dans une solution éthérée de produit, ou qu'on mélange simplement, en quantités théoriques, cette solution éthérée avec une solution éthéro-alcoolique d'acide picrique ou d'acide oxalique. Ce mode indirect de fixation d'eau sur la liaison acétylénique est fort curieux. Nous nous réservons de le généraliser.

Par contre, les nitriles acryliques β -aminosubstitués semblent très stables vis-à-vis des alcalis : après avoir, par exemple, chauffé à reflux, pendant 10 heures, le nitrile β -phényl β -pipéridylacrylique avec de la potasse alcoolique ou de la potasse aqueuse, nous l'avons retrouvé sensiblement intact.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nitrile β -phényl- β -benzylamino-acrylique (nitrile β -benzylamino cinnamique).

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{-C=CH-CN} \\ | \\ \text{NH-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5. \end{array}$$

Ce composé résulte de la condensation de la benzylamine



avec le nitrile phénylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CN}$.

Étant donnée la violence de l'action de l'amine sur le nitrile, nous avons opéré en solution alcoolique. A une solution de 3^{gr},17 de nitrile dans 15 cc. d'alcool absolu, on ajoute une solution de 2^{gr},67 d'amine en solution dans la même quantité de solvant. La liqueur, qui se colore légèrement en jaune, est chauffée au bain-marie à reflux pendant 2 heures. Au bout de ce temps, l'odeur spéciale du nitrile a complètement disparu, ce qui prouve que la réaction s'est accomplie intégralement ; la liqueur a pris une coloration brune. On chasse le solvant par évaporation, et on fait cristalliser le résidu dans un mélange d'éther anhydre et de ligroïne (Eb. 30°-60°). On obtient ainsi de gros prismes translucides qui fondent à 86°.

Le produit est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le benzène, le chloroforme, très peu soluble dans la ligroïne. (Subst., 0^{gr},1917 ; H²O, 0^{gr},0985 CO², 0^{gr}.5754 ;

H 0/0, 5,71; C, 81,86 — calc. H 0/0, 5,98; C, 82,05 — Subst., 0^{gr},1302; azote humide 13^{cc},8; $t = 22^{\circ}$; H = 764 mm.; $f = 20$ mm.; N 0/0, 12,01 — calc. N 0/0, 11,96).

Hydrolyse. — Elle donne nettement le nitrile β -cétonique correspondant ou cyanacétophénone $C^6H^5-CO-CH^2-CN$, d'un côté, et la benzylamine $C^6H^5-CH^2-NH^2$, de l'autre.

1° *Par HCl étendu.* — On chauffe pendant quelques heures, au bain-marie bouillant, 3 gr. de produit avec une solution de 1 gr. d'acide chlorhydrique concentré dans 50 cc. d'eau. La liqueur, en se refroidissant, laisse déposer de fines aiguilles blanches; sans prendre la précaution de séparer ces cristaux, on agite le tout à l'éther, qui les dissout immédiatement, et on évapore la liqueur éthérée; on recueille ainsi 1^{gr},50 d'une masse cristalline, qui redissoute dans l'eau bouillante, se dépose, par refroidissement de la solution, en fines aiguilles blanches, fusibles à 80° . Ce corps est constitué par de la cyanacétophénone $C^6H^5-CO-CH^2-CN$.

Quant à la liqueur acide qui a été épuisée à l'éther, si on l'évapore à siccité, elle abandonne 1 gr. environ d'un sel blanc, que nous avons identifié avec le chlorhydrate de benzylamine. Il fond directement, en effet, sans aucune purification préalable, à $236-240^{\circ}$, alors que le point de fusion donné par Spica, (*D. ch. G.* p. 889), est 240° ; d'autre part, en traitant ce sel par le chlorure de benzoyle et la soude étendue, nous avons préparé un dérivé benzoylé, qui cristallise dans l'alcool méthylique aqueux en fines aiguilles blanches, brillantes, fondant à $105-106^{\circ}$ et identiques à la benzoylbzylamine $C^6H^5-CH^2-NH-CO-C^6H^5$, déjà décrite par Beckmann (*D. ch. G.*, t. 23 3332).

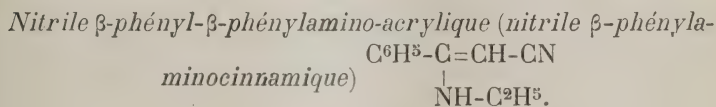
2° *Par HCl gazeux en solution éthérée.* — On dissout 3 gr. de produit dans 100 cc. d'éther ordinaire, et on fait passer lentement dans la liqueur, pendant 20 minutes, un courant de gaz HCl sec. Il se précipite un produit cristallisé blanc, qu'on sépare par filtration; il fond à $230-240^{\circ}$, et est constitué par du chlorhydrate de benzylamine (2 gr.). D'autre part, la liqueur éthérée, par évaporation au bain-marie, abandonne 1^{gr},10 de cyanacétophénone, presque pure du premier jet, et qui, après recristallisation dans l'eau ou l'éther, fond à 80° .

3° *Par l'acide oxalique en liqueur éthéro-alcoolique.* — On dissout 1^{gr},17 de produit dans 10 cc. d'éther et 0^{gr},63 d'acide oxalique dans 30 cc. d'éther additionné de 1/10^e d'alcool à 95° , et on mélange les deux solutions. Après 2 heures de contact, un précipité blanc floconneux commence à se déposer. Au bout de

10 heures, on filtre, et on essore ; on sépare ainsi 0^{gr},40 d'un sel blanc, cristallisé en fines aiguilles feutrées, fondant à 170° (corr.), et qui est identique à l'oxalate de benzylamine déjà préparé par Hollemann (*R. tr. ch. P.-B. t. 13*, p. 411). La liqueur mère de ces cristaux est évaporée au bain-marie. Ce résidu est formé par une nouvelle dose d'oxalate de benzylamine, qui était restée en solution dans l'éther alcoolisé, et par de la cyanacétophénone ; on sépare facilement les deux corps par le benzène, qui dissout la cyanacétophénone (recueilli 0^{gr},40) et ne dissout par le sel de benzylamine (0^{gr},65).

4° *Par l'acide picrique en liqueur éthéro-alcoolique.* — On dissout 2^{gr},34 de produit dans 20 cc. d'éther, d'une part, et 2^{gr},29 d'acide picrique dans 50 cc. d'éther additionné de 1/10° d'alcool, de l'autre, et on mélange les deux liqueurs. Il se fait aussitôt un abondant précipité jaune. Au bout de 10 minutes, on filtre et on essore ; on recueille ainsi 2^{gr},90 de ce produit, qui se présente en petits cristaux cubiques jaune citron. Il est constitué par du picrate de benzylamine, ainsi que nous nous en sommes assurés en le comparant au picrate obtenu en mélangeant molécules égales d'acide picrique et de benzylamine en solution éthérée ; les deux produits, ainsi que leur mélange, fondent à 194°. (Subst., 0^{gr},1425 ; azote humide 20^{cc},9 ; $t = 24^\circ$; $H = 760\text{ mm.}$; $f = 22^{\text{mm}},1$; $N\ 0/0, 16.37$ — calc. $N\ 0/0, 16.66$).

La liqueur mère des cristaux de picrate de benzylamine abandonne à l'évaporation 0^{gr},80 d'un résidu cristallin coloré en jaune, qui est constitué en grande partie par de la cyanacétophénone.



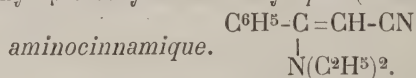
On obtient ce corps en faisant agir l'aniline $\text{C}^6\text{H}^5\text{-NH}^2$ sur le nitrile phénylpropiolique. L'attaque est très lente à froid, même en l'absence de tout solvant, contrairement à ce que nous avons observé dans le cas des amines grasses. Nous avons chauffé à reflux, pendant 12 heures, une liqueur renfermant 3^{gr},17 de nitrile phénylpropiolique, 2^{gr},30 d'aniline et 40 gr. d'alcool. Par refroidissement, il se dépose 3^{gr},70, de cristaux blancs, qui après recristallisation dans l'alcool à 70°, puis dans un mélange d'éther et de ligroïne, fondent à 135°-136°. (Subst., 0^{gr},1692 ; $\text{H}^2\text{O}\ 0^{\text{gr}},0734$; $\text{CO}^2\ 0^{\text{gr}},5055$; $H\ 0/0, 4.82$; $C, 81.48$ — cal. $H\ 0/0\ 5.45$; $C, 81.82$ — Subst. 0^{gr},1308 ; azote humide 15^{cc},2 ;

$t = 23^{\circ}$; $H = 764$ mm.; $f = 20^{\text{mm}},8$; N 0/0 13,12 — calc. N 0/0 12,72).

Il semble que la réaction donne naissance à deux isomères, qui seraient d'ordre stéréochimique. Nous avons obtenu, en effet, suivant les conditions des expériences, des produits fondant à des températures variables, comprises entre 125° et 136° . Le produit fondant à 135° - 136° lui-même, après recristallisation dans l'alcool méthylique aqueux, s'est trouvé fondre à 132° - 135° , soit qu'il ait subi dans cette opération une isomérisation partielle, soit qu'il fût déjà constitué par un mélange d'isomères. Tous nos essais en vue d'obtenir un composé constamment identique à lui-même ont échoué.

Hydrolyse. — Elle a été effectuée sur un produit fondant à 125° - 132° , 2 gr. ont été chauffés au bain-marie bouillant, pendant 4 heures, avec 1^{re},50 d'acide chlorhydrique concentré et 50 gr. d'eau. Par refroidissement, la liqueur a laissé déposer 0^{re},70 de cyanacétophénone fondant à 80° . Nous avons nettement caractérisé l'aniline, en solution dans la liqueur acide, au moyen de ses réactions colorées.

Nitrile β -phényl- β -diéthylamino-acrylique. (Nitrile β -diéthyl-



On obtient ce composé en condensant le nitrile phénylpropionique avec la diéthylamine $\text{NH}(\text{C}^2\text{H}_5)_2$. On traite, en solution alcoolique, 2^{re},17 de nitrile par 1^{re},82 de base, en opérant comme pour la condensation de la benzylamine avec le même nitrile (voir plus haut). Le produit brut est purifié par cristallisation dans l'éther. Le corps se présente alors en gros cristaux translucides, fusibles à 70° . Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans les principaux solvants organiques, très peu soluble dans la ligroïne. Subst. 0^{re},1980; H_2O , 0^{re},1361; CO_2 , 0^{re},5670; H 0/0, 7,63; C , 78,09 — calc. H 0/0, 8,00; C , 78,00 — Subst., 0^{re},152; azote humide, 19^{cc},8; $t = 25^{\circ}$; $H = 764$ mm. $f = 23^{\text{mm}},5$; N 0/0 14,53 — calc. N 0/0, 14,00).

Hydrolyse. — Elle donne nettement de la cyanacétophénone et de la diéthylamine $\text{NH}(\text{C}^2\text{H}_5)_2$.

1° *Par HCl étendu.* — On traite à chaud 2 gr. de produit par une sol. de 2 gr. d'acide chlorhydrique concentré dans 50 cc. d'eau, en opérant comme précédemment. On a isolé 0^{re},90 de cyanacéto-

phénone fondant à 80°, et 1 gr. de chlorhydrate de diéthylamine. Ce sel se présentait en petites tables blanches, très déliquescentes, qui fondaient, sans purification préalable, à 212-215°, alors que le point de fusion indiqué par Behrend (*Lieb. Ann.*, t. 222, p. 119) est 215-217°. Il distillait en outre nettement à 330°, caractère curieux qui a été indiqué par Wallach (*Lieb. Ann.*, t. 214, p. 275), et qui identifie d'une manière certaine ce sel.

2° *Par HCl gazeux en solution étherée.* — Nous avons traité 3 gr. de produit, en solution dans 60 cc. d'éther, par un courant de gaz chlorhydrique sec, comme dans le cas du nitrile benzylaminocinnamique (voir ci-dessus). Nous avons isolé d'une manière analogue de la cyanacétophénone, qui fondait à 80°, et du chlorhydrate de diéthylamine, qui distillait à 330°.

Nitrile β-phényl-β-pipéridylacrylique (nitrile β-pipéridylcinnamique)

$$\text{C}^6\text{H}^5\text{-C=CH-CN}$$

$$\text{NC}^5\text{H}^{10}$$

Ce composé provient de l'action de la pipéridine NC^5H^{11} sur le nitrile phénylpropiolique.

On ajoute peu à peu, en agitant, la base (2^{gr},15) au nitrile (3^{gr},17); on observe un vif dégagement de chaleur. Après une demi-heure de contact, la liqueur, qui s'est colorée rapidement en brun foncé, est soumise à la distillation dans le vide. On recueille, à 218-220° (corr.) sous 13 mm., 4^{gr},30 de produit, qui se solidifie aussitôt en une masse blanc jaunâtre.

Après cristallisation dans un mélange d'éther anhydre et de ligroïne, puis dans l'alcool méthylique additionné de 1/10 d'eau, le corps se présente en belles aiguilles prismatiques blanches, qui fondent à 92°. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'acétone, l'éther, le chloroforme et le benzène, et difficilement soluble dans la ligroïne. (Subst., 0^{gr},1938; H_2O , 0^{gr},1286; CO_2 , 0^{gr},5612; H 0/0, 7.37; C, 78.97 — calc.: H 0/0, 7.54; C, 79.24. — Subst., 0^{gr},1264; Azote humide 15^{cc},2; $t = 25^\circ$; H = 764 mm.; $t = 23^\circ$,5; N 0/0, 13.41 — calc.: N 0/0, 13.20).

Hydrolyse. — L'hydrolyse fournit de la cyanacétophénone et de la pipéridine.

1° *Par HCl étendu.* — On traite à chaud 2^{gr},50 du produit par une solution de 2 gr. d'acide chlorhydrique concentré dans 50 cc. d'eau, en opérant comme dans le cas du nitrile β-benzylaminocin-

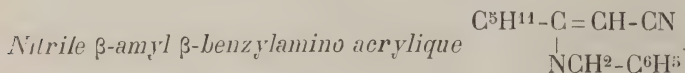
namique ; on isole 1^{gr},20 de cyanacétophénone brute, qui fond, après recristallisation dans l'eau bouillante, à 80°, et 1^{gr},40 de chlorhydrate de pipéridine.

2° *Par HCl gazeux en liqueur étherée.* — Une solution de 3 gr. de produit dans 100 cc. d'éther a été traitée, comme dans les exemples précédents, par le gaz chlorhydrique. On isole finalement, et on caractérise du chlorhydrate de pipéridine et de la cyanacétophénone (1).

3° *Par l'acide picrique en liqueur éthéro-alcoolique.* — On traite 2^{gr},12 de produit par 2^{gr},29 d'acide picrique, en opérant comme dans le cas du nitrile β -benzylaminocinnamique.

Il se précipite 2^{gr},30 de picrate de pipéridine ; le corps, qui se présente en belles aiguilles jaunes, fond à 149° en se décomposant ; nous l'avons identifié avec le sel résultant de l'union directe de la pipéridine avec l'acide picrique que nous avons préparé spécialement à cet effet ; le picrate de pipéridine a déjà été signalé par Rosenheim et Schidrowitz (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 143), qui donnent le point de fusion 145°.

D'autre part, la liqueur étherée abandonne à l'évaporation 2^{gr},30 de cyanacétophénone brute, colorée en jaune, qu'on peut purifier par recristallisation et caractériser par le point de fusion.



Ce composé résulte de l'union de la benzylamine $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{NH}_2$ avec le nitrile amylopropiolique $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{-C}\equiv\text{C-CN}$.

(1) Quand on sature de gaz chlorhydrique bien sec une solution du produit dans du benzène soigneusement desséché, il se dépose un précipité huileux, qui est peut-être une combinaison du nitrile β -pipéridylecinnamique

$\text{C}^9\text{H}^5\text{-C}=\text{CH-CN}$
 $|$
 NC^5H^{10} avec l'acide chlorhydrique. Ce précipité disparaît immédiatement par addition d'eau à la liqueur ; on retrouve du chlorhydrate de pipéridine dans la couche aqueuse, et de la cyanacétophénone dans la liqueur benzénique.

Si le produit huileux que nous venons de mentionner est bien le chlorhydrate de nitrile β -pipéridylecinnamique, ce traitement prouve qu'il est immédiatement décomposable par l'eau. Si on n'observe pas sa formation quand on sature de gaz chlorhydrique sec sa solution dans l'éther, même soigneusement desséché, c'est sans doute parce qu'il est impossible de réaliser dans ces con-

On mélange par agitation 1^{gr},75 de la base avec 2 gr. du nitrile. On observe, au bout de quelques instants, un fort dégagement de chaleur. Le mélange est maintenu à 100°, au bain d'huile, pendant 1 heure, et on le laisse ensuite refroidir. Il se prend bientôt en une masse visqueuse, sensiblement incolore, qui, agitée avec une baguette de verre, se solidifie presque aussitôt entièrement; c'est le nitrile amylbenzylaminoacrylique sensiblement pur.

Le corps cristallise très bien, dans un mélange d'éther et de ligroïne, en prismes rectangulaires blancs, qui fondent à 64-65°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le benzène, et très difficilement soluble dans la ligroïne. (Subst., 0^{gr},1908; H²O, 0^{gr},1444; CO², 0^{gr},5496; H 0/0, 8.40; C, 78.56 — calc.: H 0/0, 8.77; C, 78.94. — Subst., 0^{gr},1472; Azote humide, 15^{cc},7; $t = 24^\circ$; H = 764 mm.; $f = 22^{\text{mm}}$,1; N 0/0, 11.97 — calc.: N 0/0, 12.28).

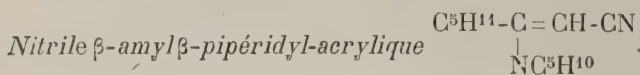
Hydrolyse. — 1° *Par HCl étendu.* — On a chauffé au bain-marie, bouillant, pendant 10 heures, 2^{gr},16 de produit avec 50 cc. de solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 4 0/0. Après refroidissement, on agite le tout à l'éther, qui enlève une huile jaune brun à odeur aromatique (1^{gr},15), et on évapore la liqueur aqueuse au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu pèse 1^{gr},10; il est constitué par du chlorhydrate de benzylamine, et fond directement, sans purification préalable, à 236-240°. La base elle-même a été transformée, par le chlorure de benzoyle en présence de soude étendue, en dérivé benzoylé; ce dernier, après purification par cristallisation dans l'alcool méthylique aqueux, se présentait en belles et fines aiguilles, blanches, brillantes, dont le point de fusion 105-106° coïncidait avec celui qui a déjà été donné par Beckmann (*D. ch. G.*, t. 23, p. 3332).

2° *Par l'acide picrique.* — On mélange une solution de 1^{gr},14 de produit dans 15 cc. d'éther ordinaire, d'une part, avec une solution de 1^{gr},14 d'acide picrique dans 25 cc. d'éther contenant 10 0/0 d'alcool à 95°, de l'autre. Il se dépose 1^{gr},50 de picrate de benzylamine. La solution étherée abandonne à l'évaporation 1 gr.

ditions un milieu rigoureusement anhydre; la proportion d'eau théoriquement nécessaire pour l'hydrolyse est, en effet, très petite. Il est au contraire facile d'obtenir du benzène parfaitement sec.

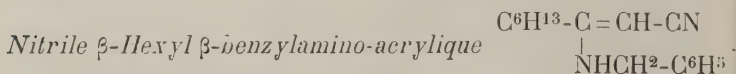
Ces observations tendraient à prouver que peut-être les produits de condensation des nitriles acétyléniques avec les amines pourraient donner, en milieu rigoureusement anhydre, des combinaisons chlorhydriques.

d'une huile aromatique, soluble dans la soude caustique, d'où elle peut être précipitée par l'acide chlorhydrique, et qui doit être le nitrile β -cétonique correspondant. Ce nitrile est encore inconnu ; nous nous proposons, quand nous disposerons d'une quantité suffisante de matière première, de l'isoler et de l'étudier.



On obtient ce composé en combinant la pipéridine NC^5H^{11} au nitrile amylpropiolique $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{-C}\equiv\text{C-CN}$.

On ajoute peu à peu, en agitant, $2^{\text{gr}},80$ de pipéridine à 4 gr. de nitrile amylpropiolique ; il y a dégagement notable de chaleur. Le mélange liquide, qui s'est coloré rapidement en brun foncé, est distillé dans le vide. On recueille, à $205\text{-}206^\circ$ sous 18 mm., $6^{\text{gr}},10$ d'une huile visqueuse, légèrement colorée en jaune, qui refuse de cristalliser quand on la refroidit à -23° , et dont la densité est 0,950 à 24° . (Subst., $0^{\text{gr}},1453$; H_2O , $0^{\text{gr}},1397$; CO_2 , $0^{\text{gr}},4038$; H 0/0, 10.68 ; C, 75.79 — calc. : H 0/0, 10.67 ; C, 75.72. — Subst., $0^{\text{gr}},0956$; Azote humide, $11^{\text{cc}},5$; $t = 21^\circ$; H = 763 mm. ; $f = 18^{\text{mm}},5$; N 0/0, 13.67 — calc. : N 0/0, 13.59).



Ce composé provient de la condensation de la benzylamine $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{NH}_2$ avec le nitrile hexylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{-C}\equiv\text{C-CN}$.

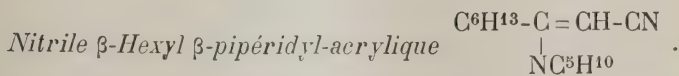
On mélange $6^{\text{gr}},75$ de nitrile avec $5^{\text{gr}},35$ de base. On observe un échauffement violent. Le tout se prend en une masse cristalline au bout de quelques heures. Après recristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne, le produit se présente en lamelles plus ou moins régulières, fusibles à 48° . Il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans la ligroïne, et facilement soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, le benzène, l'éther, le chloroforme et l'éther acétique. (Subst., $0^{\text{gr}},1781$; H_2O , $0^{\text{gr}},1480$; CO_2 , $0^{\text{gr}},5170$; H 0/0, 9.23 ; C, 79.16 — calc. : H 0/0, 9.09 ; C, 79.33. — Subst., $0^{\text{gr}},1422$; Azote humide, $15^{\text{cc}},1$; $t = 24^\circ$; H = 763 mm. ; $f = 22^{\text{mm}},1$; N 0/0, 11.90 — calc. : N 0/0, 11.57.

Hydrolyse. — 1° Par HCl gazeux en liqueur étherée. — On sature de gaz chlorhydrique une solution de $2^{\text{gr}},50$ de produit dans

30 cc. d'éther. Il se précipite 1^{gr},30 de chlorhydrate de benzylamine (point de fusion 240-242°). La liqueur étherée abandonne à l'évaporation 1^{gr},40 d'une huile à odeur agréable, soluble dans la soude caustique, d'où elle peut être précipitée par addition d'acide chlorhydrique, et qui doit être le nitrile β -cétonique correspondant. Ce nitrile n'a pas encore été décrit; nous nous proposons de l'isoler et de l'étudier, dès que nous disposerons d'une quantité suffisante de matière première.

2° *Par l'acide oxalique en solution éthéro-alcoolique.* — On dissout 1^{gr},20 de produit dans 10 cc. d'éther, et 0^{gr},63 d'acide oxalique dans 30 cc. d'éther renfermant 1/10 d'alcool, et on mélange les deux liqueurs. Il se fait immédiatement un précipité; après 4 heures de contact, le poids qu'on en sépare est de 0^{gr},55. Il est constitué par de l'oxalate de benzylamine.

D'autre part, la liqueur étherée abandonne à l'évaporation 1 gr. de produit cristallisé blanc, légèrement huileux, qu'un traitement par le benzène sépare en deux composants: d'une part, de l'oxalate de benzylamine qui demeure non dissous, et, d'autre part, une huile soluble dans la soude caustique, d'où l'acide chlorhydrique peut la reprécipiter.



On prépare ce composé en combinant la pipéridine NC^5H^{11} avec le nitrile hexylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{-C}\equiv\text{C-CN}$.

On ajoute peu à peu, en agitant, 4^{gr},25 de base à 6^{gr},75 de nitrile. Le mélange s'échauffe fortement, en donnant une liqueur jaune brun. On le soumet à la distillation dans le vide. On recueille, à 218-222° sous 17 mm. (redistillé, passe à 235-238° (corr.) sous 27 mm.), 8 gr. d'une huile presque incolore, qui a pour densité 0,943 à 24°. (Subst., 0^{gr},1729; H_2O , 0^{gr},1755; CO_2 , 0^{gr},4855; H 0/0, 11.27; C , 76.58 — calc.: H 0/0, 10.90; C , 76.36. — Subst., 0^{gr},1292; Azote humide, 14^{cc},8; $t = 23^\circ$; $\text{H} = 764$ mm.; $f = 20^{\text{mm}}$,8; N 0/0, 12.93 — calc.: N 0/0, 12.72).

Hydrolyse. — Si on traite le produit en solution étherée, par la quantité équivalente d'acide picrique, il se forme un précipité de picrate de pipéridine. La liqueur étherée abandonne à l'évaporation une huile soluble dans la soude, d'où elle est reprécipitable par l'acide chlorhydrique.

N° 177. — Sur les produits de condensation des éthers acétyléniques avec les amines. Nouvelle méthode générale de passage des éthers acétyléniques aux éthers β -cétoniques ; par MM. Ch. MOUREU et I. LAZENNEC.

Nous avons montré dans le précédent mémoire que les nitriles acétyléniques $R-C\equiv C-CN$ formaient, avec les amines primaires et secondaires, des produits de condensation neutres $R-C=CH-CN$,

$$\begin{array}{c} | \\ N= \end{array}$$

hydrolysables par les acides, avec régénération de l'amine et formation du nitrile β -cétonique $R-CO-CH^2-CN$.

Ce mode indirect de fixation d'eau sur la triple liaison est fort curieux. Il nous a paru intéressant de chercher à l'appliquer à d'autres composés à fonction acétylénique, et tout d'abord aux éthers-sels acétyléniques $R-C\equiv C-CO^2R'$.

MM. Ruhemann et Cunningham (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 954) ont préparé dernièrement les produits de condensation du phénylpropiolate d'éthyle et de l'acétylène-dicarbonat d'éthyle avec deux bases secondaires, la diéthylamine et la pipéridine. D'après ces auteurs, ces corps auraient des propriétés basiques, et donneraient, avec l'acide chlorhydrique, des chlorhydrates.

Ayant répété l'expérience avec le β -phényl β -diéthylaminoacrylate d'éthyle (diéthylaminocinnamate d'éthyle $C^6H^5-C=CH-CO^2C^2H^5$,

$$\begin{array}{c} | \\ N(C^2H^5)^2 \end{array}$$

qui provient de la condensation du phénylpropiolate d'éthyle avec la diéthylamine, nous avons reconnu que le chlorhydrate qui prend naissance est celui de diéthylamine, et non celui de diéthylaminocinnamate d'éthyle, et qu'il y a en même temps formation de benzoylacétate d'éthyle $C^6H^5-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$. L'étude des produits de condensation de la benzylamine, de la diéthylamine et de la pipéridine avec les éthers amypropiolique, hexylpropiolique, et phénylpropiolique, nous a fourni des résultats analogues : régénération de l'amine, et formation d'éther β -cétonique.

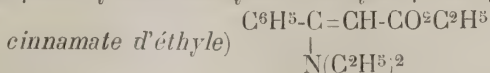
Comme dans le cas des produits de condensation des amines avec les nitriles acétyléniques (Ch. Moureu et I. Lazennec, loc. cit.), l'hydrolyse s'effectue avec une grande facilité, et il n'est nullement nécessaire d'opérer à chaud. Il suffit de faire passer dans la solution éthérée du produit un courant de gaz chlorhydrique, ou de mélanger, en quantités théoriques, cette solution avec une solution éthéro-alcoolique d'acide picrique ou d'acide oxalique. L

dédoublément est d'une grande netteté. Le procédé à l'acide oxalique est particulièrement simple et élégant : on recueille toujours des quantités sensiblement théoriques d'oxalate de la base et d'éther β -cétonique.

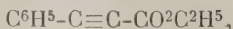
On a là une nouvelle et excellente méthode de passage des éthers acétyléniques $R-C\equiv C-CO^2R'$ aux éthers β -cétoniques $R-CO-CH^2-CO^2R'$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE,

β -phényl β -diéthylamino-acrylate d'éthyle (β -diéthylamino-



Nous avons préparé ce composé en chauffant à 100° , pendant 8 heures, molécules égales de phénylpropiolate d'éthyle

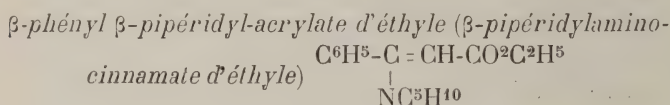


et de diéthylamine $NH(C^2H^5)_2$. Le rendement est intégral. Le corps distille à $192-194^\circ$ sous 17 mm., fait assez concordant avec le point d'ébullition 182° sous 14 mm. donné par MM. Ruheman et Cunningham (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 954).

Hydrolyse. — Elle fournit nettement de la diéthylamine et du benzoylacétate d'éthyle $C^6H^5-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$. Si on l'effectue au moyen de l'acide chlorhydrique, en solution aqueuse ou en solution étherée, la base passe à l'état de chlorhydrate, facile à caractériser par son point d'ébullition 330° . Quant au benzoylacétate d'éthyle, on l'identifie par son point d'ébullition, sa solubilité dans la soude caustique, la coloration rouge qu'il donne immédiatement avec le chlorure ferrique en solution alcoolique, et par la formation de phénylpyrazolone, fusible à $234-236^\circ$, qu'il fournit avec l'hydrate d'hydrazine.

L'expérience suivante, où l'hydrolyse est faite par l'acide oxalique en liqueur éthéro-alcoolique, montre que le dédoublement en base et éther β -cétonique est quantitatif. On dissout $14^{sr}20$ de produit dans 20 cmc. d'éther, et $7^{sr}20$ d'acide oxalique dans 100 cmc. d'éther renfermant $1/10$ d'alcool, et on mélange les deux solutions; il y a précipitation immédiate d'oxalate de diéthylamine; après quelques heures de contact, on sépare ce précipité, dont le poids a été trouvé égal à $9^{sr}50$. D'un autre côté la liqueur étherée abandonne à l'évaporation $9^{sr}50$ de benzoylacétate d'éthyle. Les quantités trouvées expérimentalement d'oxalate de diéthylamine et d'éther β -cétonique sont très voisines des quantités théoriques. —

L'oxalate de diéthylamine qui prend ainsi naissance se présente en petites tables rectangulaires, blanches, fondant à 220°. Un titrage acidimétrique nous a montré que ce sel possède une fonction acide libre ; il est par conséquent identique à l'oxalate de diéthylamine $C^2H^2O^4.NH(C^2H^5)^2$, déjà décrit par Duvillier et Buisine (*Ann. Chim. phys.*, t. 5, p. 23, 342).

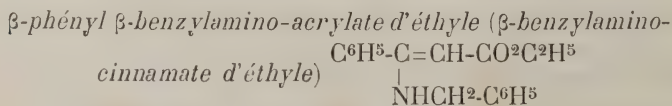


Ce composé résulte de l'action de la pipéridine NC^5H^{11} sur le phénylpropiolate d'éthyle.

La réaction s'opère molécule à molécule. Elle commence au bout de quelques minutes, la température s'élève progressivement, et le mélange se colore à peine. On chauffe finalement à 120° au bain d'huile, pendant 2 heures. Le corps distille à 213-216° sous 15 mm., et à 225-228° sous 23 mm., en laissant un résidu goudronneux. Il se présente sous la forme d'une huile brun clair, dont la densité à 24° est 1.072. (Subst., 0^{gr}, 1615; H²O, 0^{gr}, 1271; CO² 0^{gr}, 4410; H 0/0, 8.74; C, 74.47 — calc. : H 0/0, 8.10; C, 74.14 — subst., 0^{gr}, 1669; Azote humide 8^{cc}, 7; $t = 24^\circ$; H = 750 mm; $f = 22^{mm}, 1$; N 0/0, 5.80 — calc. N 0/0, 5.40).

Hydrolyse. — Elle fournit de la pipéridine et du benzoylacétate d'éthyle.

Voici le détail d'une opération que nous avons faite au moyen de l'acide picrique. On dissout 2^{gr}, 59 de produit dans 10 cmc. d'éther, et 2^{gr}, 29 d'acide picrique dans 50 cmc. d'éther contenant 1/10 d'alcool, et on mélange les deux solutions. Il se précipite du picrate de pipéridine (poids recueilli 2^{gr}, 20), que nous avons identifié en le comparant au picrate préparé spécialement par nous à cet effet (voir le mémoire précédent). D'autre part, la liqueur éthérée abandonne à l'évaporation du benzoylacétate d'éthyle (poids recueilli 2^{gr}, 10).



Le produit résulte de la condensation de la benzylamine $C^6H^5-CH^2NH^2$ avec le phénylpropiolate d'éthyle.

On chauffe pendant quelques heures à 150°, au bain d'huile

molécules égales des deux corps. Par refroidissement le tout se prend en une masse cristalline jaune, légèrement huileuse. Après purification par deux cristallisations dans l'alcool, le produit se présente en prismes blancs plus ou moins allongés, fusibles à 72°. (Subst. 8^{gr}, 1961; H₂O, 0^{gr}, 1257; CO₂, 0^{gr}, 5525; H 0/0 7.12; C, 76.84 — calc. H 0/0, 6.76; C, 76.87 — Subst. 0^{gr}, 2121; Azote humide 10^{cmc}, 3; $t=24^{\circ}$; $H=760^{\text{mm}}$; $f=22^{\text{mm}}$, 1; N 0/0 5.42 — Calc. N 0/0 4.98).

Hydrolyse. — Elle donne de la benzylamine C⁶H⁵-CH² NH² et du benzoylacétate d'éthyle C⁶H⁵-CO-CH²-CO²C²H⁵. Si on l'effectue, par exemple, au moyen de l'acide oxalique, en liqueur éthéro-alcoolique, on obtient, avec 1^{gr}, 81 de produit, 2^{gr}, 85 d'oxalate de benzylamine, qui fond à 174-176°, et 1^{gr}, 50 de benzoylacétate d'éthyle, qu'on a caractérisé par la formation, sous l'action de l'hydrate d'hydrazine, de phénylpyrazolone fusible à 234-236°.

$\text{C}^3\text{H}^{11}-\text{C}\equiv\text{CH}-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$

β-Amyl-β-diéthylamino-acrylate d'éthyle |
N(C²H⁵)²

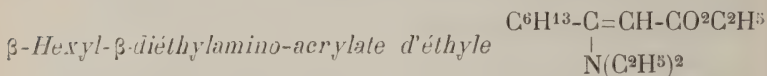
Pour préparer ce produit, nous avons chauffé en vase clos à 100°, pendant 8 heures, molécules égales d'amylpropiolate d'éthyle C³H¹¹-C≡C-CO²C²H⁵ et de diéthylamine NH(C²H⁵)². Le rendement est sensiblement intégral.

Le corps distille à 170-178° sous 26 mm. C'est une huile presque incolore, qui a pour densité 0,9316 à 24°. (Subst. 0^{gr}, 20,26; H₂O 0^{gr}, 1951; CO₂ 0^{gr}, 5150; H 0/0, 10,66; C, 69,32 — calc; H 0/0 11.20; C, 69,70 — Subst. 0^{gr}, 2598; azote humide 13 cc.; $t=24^{\circ}$; $H=760^{\text{mm}}$; $f=22^{\text{mm}}$, 1; N 0/0 5,60; calc. N 0/0 5.80).

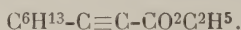
Hydrolyse — Elle donne nettement de la diéthylamine et du caproylacétate d'éthyle C³H¹¹-CO-CH²-CO²C²H⁵.

Voici, par exemple, les détails d'une opération que nous avons effectuée au moyen de l'acide oxalique. On dissout 8 gr. de produit dans 20 cc. d'éther, et 4^{gr}, 20 d'acide oxalique dans 90 cc. d'éther renfermant 1/10° d'alcool, et on mélange les deux solutions. Il y a précipitation immédiate d'oxalate de diéthylamine. Après 12 heures de contact, on recueille ce précipité, dont le poids a été trouvé égal à 5^{gr}, 10. D'un autre côté, la liqueur éthéro-alcoolique est évaporée aux trois-quarts, et le résidu est versé dans 50 cc. d'eau, qui dissout le peu d'oxalate de diéthylamine qui était resté en solution dans l'éther alcoolisé (on en trouve 0^{gr}, 25 par évaporation à sec de la couche aqueuse); la

couche éthérée, après dessiccation et évaporation au bain-marie, abandonne 6 gr. d'une huile jaune, qui distille à 128-131° sous 24 mm., se colore en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique, et fournit, avec l'hydrate d'hydrazine, une pyrazolone fusible à 197-199°. (corr), Ce sont là des caractères concordants avec ceux qui ont été déjà donnés pour le caproylacétate d'éthyle par MM. Bouveault et Bongert (*Bull. Soc. Chim.* (3) t. 27, 1902), et par MM. Moureu et Delange (*Bull. Soc. Chim.* (3) t. 29 p. 670).

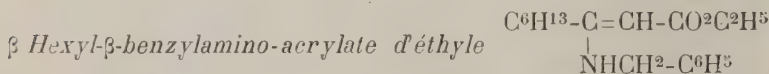


On chauffe en tubes scellés à 100°, pendant 6 heures, molécules égales de diéthylamine et d'hexylpropiolate d'éthyle



Le rendement est sensiblement quantitatif. Le produit distille à 190-200° sous 26 mm. C'est une huile jaune clair, qui a pour densité 0,9211 à 24°. (Subst. 0^{gr},2102; H²O, 0^{gr},2261; CO², 0^{gr},5411; H 0/0, 11.95; C, 70.20 — calc. H 0/0, 11.37; C, 70.58 — Subst. 0^{gr},1710; azote humide 8^{cc},8; $t=24^\circ$: H=760 mm. $f=22^{\text{mm}}$.1; N 0/0, 5,74 — calc. N 0/0, 5,49).

L'hydrolyse par l'acide oxalique en liqueur éthéro-alcoolique a donné nettement de l'oxalate de diéthylamine et l'heptyl-acétate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{-CO-CH}^2\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.



On a préparé ce composé en chauffant au bain-d'huile à 150°, pendant 4 heures, molécules égales de benzylamine $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-NH}^2$ et d'hexylpropiolate d'éthyle. Il se décompose en grande partie par la distillation. D'autre part, nous n'avons pas réussi à l'obtenir cristallisé. C'est par l'étude de ses produits d'hydrolyse que nous avons établi sa nature.

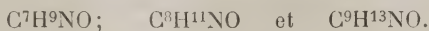
Hydrolyse. — Elle donne nettement de la benzylamine et de l'heptylacétate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{-CO-CH}^2\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

Une opération à l'acide oxalique, conduite comme dans le cas du β -amyl β -diéthylamino-acrylate d'éthyle (voir ci-dessus), a donné, avec 7^{gr},70 de produit et 3^{gr},34 d'acide oxalique, 5^{gr},50 d'oxalate de benzylamine et 6 gr. d'une huile passant à 150-155° sous 24 mm. Celle-ci est soluble dans la soude caustique, se

colore en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique, et forme, sous l'action de l'hydrate d'hydrazine, une pyrazolone identique à la pyrazolone que MM. Moureu et Delange ont déjà préparée avec l'heptyllylacétate d'éthyle (*Bull. Soc. Chim.* (3) t. 29, p. 670).

N° 178. — Sur les tyrosamines ; par M. Armand GAUTIER.

J'ai retiré autrefois (1893), des eaux-mères où les foies de morue avaient été abandonnés à la fermentation huileuse spontanée, trois bases cristallisables, mélangées à de l'amylamine et à d'autres alcaloïdes. Ces trois bases répondaient aux formules



Lorsque, après une forte concentration des eaux-mères des foies de morue, on met en liberté toutes ces bases, grâce à une addition de potasse caustique, l'ensemble se sépare sous forme d'une huile qui vient surnager. On lave cette huile à l'éther qui enlève l'amylamine et d'autres corps, et, après lavage, on traite la partie du résidu insoluble dans l'éther par de l'alcool amylique qui s'empare des autres alcaloïdes. Dans la solution amylique, on fait passer un courant d'acide carbonique qui sépare la majeure partie de la potasse, on filtre et traite la liqueur amylique par de l'acide sulfurique très étendu qui dissout les autres bases. Il ne reste qu'à séparer l'acide sulfurique en ajoutant de la baryte tant qu'il se fait un précipité.

La liqueur filtrée et concentrée à l'abri de l'air laisse alors cristalliser par refroidissement et concentration les trois bases précédentes qu'on sépare par fractionnement (1).

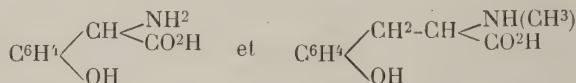
Ces bases assez solubles à chaud, beaucoup moins à froid, ont entre elles, la plus grande analogie de propriétés. Elles se présentent en aiguilles et lamelles incolores, légèrement volatilisables vers 220° en se décomposant un peu. Leur odeur est légère, douceâtre, non ammoniacale; leur saveur est amère. Elles bleussent fortement le tournesol; elles saturent les acides forts et forment des sels neutres.

Elles donnent toutes du bleu de Prusse lorsqu'on en verse un peu dans un mélange de sel ferrique et de ferricyanure de potassium étendus (*réaction des ptomaines*).

(1) Voir à ce sujet mon Ouvrage *Les toxines microbiennes et animales*, p. 139 (Paris, 1893).

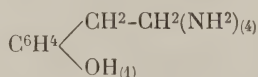
En examinant avec attention les propriétés de la plus abondante de ces bases, $C^8H^{11}NO$, j'ai reconnu qu'elle se rattachait à la tyrosine ordinaire, dont elle paraît dériver, par perte de CO^2 . En effet, comme la tyrosine (et ses homologues dont on dira un mot plus loin), elle précipite abondamment par le réactif de Millon ; si l'on chauffe, on obtient la coloration et le précipité rouge foncé que donne la tyrosine. Par le chlorure d'or en solution étendue, il se produit un louche, et si l'on ajoute une goutte d'acide formique dilué, on voit apparaître la riche coloration violette ou vineuse de la tyrosine. Les sels colorent en violet sale les sels ferriques. L'eau de brome oxyde d'abord cette base, puis précipite abondamment du bromophénol. Les oxydants ménagés donnent de l'acide paroxybenzoïque. On ne saurait par conséquent douter des rapports de ce corps, et de ses homologues qui ont mêmes réactions avec la tyrosine

$C^6H^4 \begin{cases} CH^2-CH < \begin{matrix} NH^2 \\ CO^2H_{(4)} \end{matrix} \\ OH_{(1)} \end{cases}$ et les tyrosines voisines encore mal connues, telles que



ni de leur constitution.

J'ai donné à ces trois bases le nom de *tyrosamines*. La plus abondante $C^9H^{11}NO$ ou paroxyphényléthylamine



dérive de la tyrosine ordinaire (1). Elle se dissout dans 95 parties d'eau à 15° . Elle cristallise à froid, mais noircit en s'oxydant à l'air.

Ses sels sont neutres et amers. Le chlorhydrate $C^9H^{11}NO, HCl$, forme des paillettes et des aiguilles hygroscopiques, aussi bien que le sulfate. Le chloroplatinate jaune, assez soluble, répond à $(C^9H^{11}NO, HCl)_2PtCl_4$. Les sels de tyrosamines sont peu toxiques.

Ces tyrosamines qui se forment ainsi dans l'estomac, le tube intestinal, et par fermentation des parties solubles des foies demeurée, nous semblent donc bien provenir de la tyrosine et de tyrosines homologues par simple perte de CO^2 . Elles gardent, en

(1) Emerson l'a depuis signalée dans les produits avancés de la digestion gastrique (Voir *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 30, p. 438).

effet, comme on l'a dit plus haut, plusieurs de leurs propriétés caractéristiques. D'ailleurs, des tyrosines homologues, ou se rattachant normalement à la tyrosine ordinaire, ont été déjà signalées.

Le ratanhia contient la tyrosine homologue supérieure, $C^{10}H^{13}NO^3$ à laquelle répondrait l'une des tyrosamines $C^9H^{13}NO$ que nous avons obtenues. L'hordénine retirée des touraillons d'orge par M. Léger (1) répond à $C^{10}H^{13}NO$. Elle paraît avoir, d'après cet

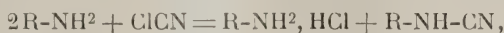
auteur, la constitution $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-N} < \text{CH}^3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ répondant à une

tyrosine $C^{11}H^{15}NO^3$ de constitution $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{-CH} < \text{N}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H}$.

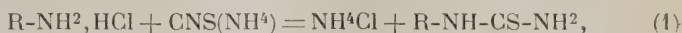
La mydine $C^8H^{11}NO$ trouvée par Brieger dans les produits basiques de la fermentation cadavérique et dans les cultures du bacille d'Eberth est un isomère de notre principale tyrosamine.

N° 179. — Sur la préparation des cyanamides aromatiques simples; par M. P. PIERRON.

Il existe deux voies principales pour passer des amines aux cyanamides monoatomiques; l'une indiquée par Cloez et Cannizzaro (2) consiste à faire agir sur la base en solution étherée un défaut de chlorure de cyanogène :



l'autre due à Hoffmann (3) revient à former d'abord la thiourée, puis à la désulfurer au moyen de divers oxydes métalliques.



Les procédés de Voltmer (4) et de Heller et Bauer (5) paraissent être des modes de préparation peu pratiques en raison de leur complexité; ils se rattachent d'assez près du reste à la dernière des méthodes précédentes.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 35, p. 868.

(2) *C. R.*, t. 32, p. 62 et *Lieb. Ann.* t. 78, p. 228.

(3) *D. ch. G.*, t. 2, p. 602 et t. 3, p. 264.

(4) *D. ch. G.*, t. 24, p. 379.

(5) *Journ. t. prakt. Ch.*, (2), t. 65, p. 365.

Toutes deux offrent des moyens aisés d'obtenir les cyanamides aromatiques. Avec la première cependant, on réalise une meilleure utilisation de la base si, au lieu d'opérer, comme l'indiquent les auteurs ou Berlinerblau, (1) en liqueur éthérée et en mettant en œuvre une molécule de chlorure de cyanogène pour deux d'amine, on effectue les réactions en un milieu aqueux et en présence d'un bicarbonate alcalin, à molécules égales. Il est préférable aussi de substituer au chlorure, le bromure de cyanogène plus maniable, de volatilité plus faible, et d'une préparation très facile d'après les indications de Scholl (2). Cette modification peut s'appliquer aux amines benzéniques et naphthaléniques, bromophényliques, éthoxyphényliques, etc.

Lorsque les sulfourées sont d'une obtention peu compliquée, et surtout pour les premiers termes de la série, il est parfois avantageux, cependant, d'employer la seconde de ces méthodes, qui fournit dans ce cas la cyanamide sous une forme plus pure : au cours des réactions de cyanuration directe en effet, peuvent prendre, naissance avec elle des sous-produits tels que mélamines, guanidines, urées, qui en rendent laborieuse la purification. Le mode opératoire décrit par Berger (3) en est l'application la plus commode : la thiourée en solution dans un excès d'alcali bouillant est désulfurée par addition d'acétate de plomb ; ce sel au contact de la liqueur alcaline donne l'oxyde de plomb nécessaire à la réaction.

Un inconvénient, léger du reste, de l'emploi des sels de plomb, résulte de la solubilité de l'oxyde dans les alcalis ; à sa première précipitation la cyanamide peut-être souillée de produits minéraux. Aussi est-ce le sulfate de cuivre et non l'acétate de plomb qui a été employé comme désulfurant dans ces essais ; sans doute, il est moins facile avec ce réactif de juger de la fin de l'opération, l'oxyde étant noir comme le sulfure de cuivre, mais il n'y a aucun désavantage à en employer un excès et l'on peut sans peine se rendre compte de la disparition de la thiourée en examinant de temps à autre si la liqueur noircit encore l'oxyde de plomb ou de mercure.

Métatolycyanamide. — Ainsi 50 gr. de métatolylthiourée ont été dissous dans 75 gr. de potasse caustique en solution à 10 0/0 bouillante et on y ajouta, à chaud par petites portions une solution

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, (2), t. 30, p. 97.

(2) *D. ch. G.*, t. 29, p. 1823.

(3) *Mon. f. Ch.*, t. 5, p. 217.

chaude également de 75 gr. de sulfate de cuivre cristallisé dans environ 250 cc. d'eau. il se précipita de l'oxyde de cuivre noir qui se transforma aussitôt en sulfure; l'addition achevée, l'ébullition fut maintenue quelques minutes en agitant, jusqu'à ce que le liquide alcalin n'eût plus d'action sur l'acétate de plomb. Le dépôt séparé par le filtre et bien lavé, la potasse contenue dans la liqueur fut saturée peu à peu par l'acide acétique dilué; il est bon de filtrer lorsque l'on a obtenu le premier louche persistant et de continuer ensuite la saturation. On avait pris le soin de refroidir en même temps par de la glace pilée, précaution qui peut être omise pour les autres cyanamides, mais qui s'impose ici en raison du bas point de fusion de la métatolylcyanamide. Celle-ci se dépose en petites gouttes huileuses, qui se solidifient presque de suite en lamelles incolores, aplaties, un peu allongées et brillantes; l'aspect en rappelle beaucoup la phénylcyanamide. Par une redissolution dans la potasse, agitation avec un peu de noir animal et précipitation à l'aide d'acide acétique, le produit fut purifié et 45 gr. environ en furent recueillis.

Ce corps a été décrit par Heller et Bauer. J'ajouterai simplement que son point de fusion est de 27°. Comme ces auteurs l'indiquent, c'est un hydrate, qui perd très facilement à l'air son eau de cristallisation; il paraît en contenir une demi-molécule par molécule de cyanamide et répondrait ainsi à la formule :



la proportion d'eau qu'il renferme étant d'environ 6,5 0/0; mais il est difficile de déterminer celle-ci avec précision. Pour l'évaluer, on a noté le poids qu'il possède au moment où ses cristaux abandonnés à l'air commencement à se ternir, à perdre leur éclat et à montrer de petites gouttes huileuses, et le poids que présente le résidu quand il est devenu invariable dans le vide: la différence représenterait l'eau d'hydratation. Le moment de la première partie est délicat à saisir et les résultats divergent; il en est de même si l'on se base sur la vitesse de dessiccation.

Anhydre, la métatolylcyanamide est un liquide très visqueux à peu près incolore (1), qui redevient cristallin au contact de l'eau

(1) Un des échantillons ainsi déshydratés s'est pris en une masse cristalline d'aiguilles blanc grisâtre fondant à 33° qui, à l'analyse, d'après sa transformation en métatolylurée par l'acide chlorhydrique et sa solubilité dans les alcalis d'où elle reprecipitait à l'état d'hydrate fondant à 27°, semblait être de la métatolylcyanamide. Mais il n'a pas été possible de reproduire cette cristallisation.

en s'hydratant et donne aisément de la métatolylurée fusible à 142°, au contact de l'acide chlorhydrique.

Ont été préparées de la même manière la phényl, l'orthotolyl, la paratolyl, la métaxylylcyanamide, l'ortho et la paraéthoxyphénylcyanamide.

Dans la série naphthalénique, la cyanuration directe par le chlorure ou le bromure de cyanogène est préférable et n'a pas les désavantages observés dans la préparation des premiers termes de la série benzénique.

Les produits obtenus sont purs et les rendements assez bons. Par exemple, 14 gr. d' α -naphtylcyanamide bien pulvérisés ayant été mis en suspension dans 750 cc. d'eau où étaient dissous 8^{gr},5 de bicarbonate de soude, ont été additionnés d'une solution aqueuse de 12 gr. de bromure de cyanogène (1) et le tout maintenu en contact par agitation. L'amine se ramollit d'abord et devint pâteuse, puis, après deux ou trois heures, reprit sa dureté, tandis que le bromure de cyanogène disparaissait et que le dégagement d'acide carbonique se ralentissait. La masse solide, séparée par le filtre de la liqueur, fut reprise par la potasse chaude qui laissa l' α -naphtylamine non attaquée en dissolvant la cyanamide. La solution recueillie était peu colorée; lorsque dans quelques opérations la teinte en était trop foncée, un passage sur noir animal suffisait à la purifier; enfin saturée par l'acide acétique, elle dépose 14 à 15 gr. de l' α -naphtylcyanamide décrite par Heller et Bauer ou Woltmer, fusible à 135°.

La β -naphtylcyanamide se prépare aussi commodément de cette façon, et de même, l'ortho et la para éthoxyphénylcyanamide et la métaxylylcyanamide. Je suivis pareillement ce procédé pour isoler la métaéthoxyphénylcyanamide, la métaéthoxythiourée n'ayant pas encore été préparée.

Métaéthoxyphénylcyanamide. — Si la cyanuration de l'ortho et du paramidophénéthol s'effectue facilement dans les conditions qui viennent d'être précisées à propos de l' α naphtylcyanamide, celle du dérivé méta conduit à des résultats médiocres; mais ceux-ci s'améliorent dès que l'on opère l'attaque de l'amine en solution alcoolique.

On a dissous dans 200 cc. d'alcool à froid 7 gr. de métaéthoxylaniline et ajouté une solution concentrée de 5^{gr},5 de bicarbonate

(1) Obtenue suivant Scholl en versant goutte à goutte une solution concentrée de cyanure de potassium sur du brome recouvert de glace pilée jusqu'à décoloration.

de potasse dans l'eau, puis 5^{gr}5 de bromure de cyanogène également aqueux aussi peu dilué que possible. Après 12 heures de contact, l'odeur du bromure ayant disparu, le mélange fut rendu alcalin par addition de 3 gr. de potasse caustique, et l'alcool évaporé sous pression réduite; le liquide résiduel fut débarrassé par filtration de quelques gouttes huileuses constituées par de la base non transformée, bien refroidi, et précipité ensuite par de l'acide acétique dilué sans excès. Des aiguilles blanches ou à peine colorées en jaune se déposèrent: c'était de la métaéthoxyphénylcyanamide assez pure, qui fut purifiée encore par dissolution dans la potasse, passage sur noir animal (1) et nouvelle précipitation au moyen d'acide acétique; essorée et séchée à l'air, le poids en était de 6^{gr},5. Ce corps fond à 57°, il est en aiguilles brillantes, incolores, aplaties, facilement solubles dans l'alcool, un peu dans l'eau, peu dans l'éther et le benzène. Il se dissout aisément dans les alcalis et peu au contraire dans les acides dilués, qui le reprécipitent de ses solutions alcalines.

La formule en est $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{NH-CN} & (1) \\ \text{O-C}^2H^5 & (3) \end{smallmatrix}$.

Analyse: N 0/0, 17,28 — calculé pour $C^9H^{10}ON^2$: N 0/0, 17,37.

Comme la plupart des cyanamides aromatiques, elle s'hydrate en urée sous l'influence des acides. Il suffit, par exemple, de dissoudre dans 50 gr. d'alcool coupés du même volume d'eau et additionnés de 5 cc. d'acide chlorhydrique et de faire bouillir 25 minutes, 5 gr. de la métaéthoxyphénylcyanamide, pour obtenir par refroidissement, sous forme d'aiguilles aplaties, blanches, fusibles à 112°, 5 gr. environ de *métaéthoxyphénylurée*. $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{NHCO-NH}^2 & (1) \\ \text{O-C}^2H^5 & (3) \end{smallmatrix}$.

Celle-ci est insoluble dans les alcalis aussi bien que dans les acides étendus, peu soluble dans l'eau, l'éther et le benzène, davantage dans l'alcool, surtout chaud, dont on peut la faire cristalliser par refroidissement.

Analyse: N 0/0, 15,25 — calculé pour $C^9H^{12}O^2N^2$: N 0/0, 15,55.

Cette urée a été reproduite avec les mêmes propriétés en faisant agir à froid directement le cyanate de potassium sur le chlorhydrate de métamidophénéthol en solution aqueuse et en cristallisant dans l'alcool bouillant le produit issu de cette action.

En procédant de façon à peu près semblable, on se procure aisément aussi les trois bromophénylcyanamides. Pour le méta et

(1) On peut également pour purifier la solution l'agiter à deux ou trois reprises avec de petites quantités de benzène qu'on rejette ensuite.

la para, il n'y a pas lieu de modifier les prescriptions formulées déjà à propos de la préparation de la métaéthoxyphénylcyanamide; pour l'ortho, la cyanuration ne se décide qu'à chaud (1), elle n'est pas complète, et s'accompagne d'importantes réactions secondaires, telle que la formation d'urée. Toutefois il ne peut être question d'appliquer ici la méthode d'Hoffmann en raison des complications qu'offrirait la préparation de la thiourée (2); seule, du reste, la phénylthiourée parabromée a été isolée.

Voici dans quelles conditions ont été atteints les moins mauvais résultats:

Orthobromophénylcyanamide. — Dissous dans 200 cc. d'alcool, 10 gr. d'orthobromaniline furent mêlés d'une solution aqueuse de 6^{gr},5 de bicarbonate de potasse et 6^{gr},5 de bromure de cyanogène, puis maintenus au bain-marie au voisinage de l'ébullition de l'alcool pendant trente-cinq minutes. On rendit ensuite alcalin par addition de 3^{gr},5 de potasse, chassa l'alcool sous pression réduite, sépara sur filtre la base non modifiée mêlée d'un peu de son urée (3) dont la quantité augmente si le chauffage s'est trop prolongé (4); enfin on a précipité par l'acide acétique dilué la cyanamide restée en dissolution grâce à l'alcali; purifiée ensuite par le moyen habituel, on en a recueilli 2^{gr},6.

Elle se présente en assez fines aiguilles incolores, brillantes, très solubles dans l'alcool, moins dans l'éther, le benzène, le chloroforme, peu dans l'eau, sans y être cependant insolubles, et fusibles à 94°. Elle se dissout dans les alcalis caustiques et carbonatés en liqueur incolore ou à peine jaune, dont les acides la reprecipitent. Sa formule est $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Br} (1) \\ \text{NH-CN} (2) \end{smallmatrix}$.

Analyse: Br 0/0, 40,50 — calculé pour $C^7H^5N^2Br$: Br 0/0, 40,61.

Il suffit, pour la transformer en l'urée correspondante, de faire bouillir la solution alcoolique pendant vingt minutes avec un quart

(1) Il faut rapprocher ce fait de ce que pareillement la cyanuration de l'orthonitraniline est plus paresseuse et plus pénible que celle des deux autres nitrilines (*Bull.* t. 33, p. 69).

(2) OTTO, *D. ch. G.*, t. 2, p. 441. — DENNSTEDT, *D. ch. G.*, t. 13, p. 231. — WEITH et LANDOLT, *D. ch. G.*, t. 8, p. 716.

(3) Elles peuvent se séparer par suite de leur différence de solubilité dans le benzène, or se dissout l'amine.

(4) A ce moment, après filtration du dépôt de base et de bromophénylurée qui apparaît, il est avantageux d'agiter à deux ou trois reprises la solution alcaline avec du benzène qu'on décante ensuite et qui entraîne les traces de base et d'impuretés dissoutes dans la liqueur.

d'acide chlorhydrique. En chassant ensuite la plus grande partie de l'alcool et laissant reposer après addition d'eau, on l'obtient en quantités presque théoriques. Après une cristallisation dans l'alcool chaud contenant un peu d'eau, elle peut être analysée. L'*ortho-bromophénylurée* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Br (1)} \\ \text{NH-CO-NH}^2 \end{smallmatrix}$ (2) est formée d'aiguilles incolores aplaties, de solubilité moyenne dans l'alcool et faible dans le benzène ou le chloroforme, à peu près nulle dans l'eau, de même que dans les acides et alcalis dilués. Elle fond à 202°.

Par des évaporations répétées avec de l'acide chlorhydrique concentré où elle se dissout, elle se scinde en ammoniaque, acide carbonique et *orthobromaniline* fusible à 30°.

Analyse: Br 0/0, 37,30 — calculé pour $C^7H^7ON^2Br$: Br 0/0, 37,20.

Métabromophénylcyanamide. — Le chauffage est inutile pour provoquer la cyanuration de la métabromaniline, mais il est bon de placer l'amine en solution alcoolique, bien qu'on arrive à des résultats acceptables en la mettant simplement en suspension dans de l'eau. Par exemple 10 gr. de bromaniline en solution alcoolique avec 6^{gr},5 de bicarbonate de potasse et 6^{gr},5 de bromure de cyano-gène, abandonnés à la température de laboratoire jusqu'à disparition de l'odeur du bromure et du dégagement gazeux, c'est-à-dire dix-huit heures, ont donné, après évaporation de l'alcool en présence d'alcali par la saturation au moyen d'acide acétique, 9 gr. d'aiguilles plates, blanches, cristallisant dans le benzène, où elles sont moyennement solubles, en lamelles incolores très brillantes; elles se dissolvent facilement dans l'alcool, moins dans l'éther, moins encore dans le benzène et surtout dans le chloroforme, peu dans l'eau. Elles fondent à 84° et semblent posséder la formule de la métabromophénylcyanamide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Br (1)} \\ \text{NH-CN} \end{smallmatrix}$ (3), que suggèrent leur analyse, leur solubilité dans les alcalis et la facilité pour laquelle elles se transforment en la métabromophénylurée de Folin (1) fusible à 164° après cristallisation dans l'éther, lorsqu'on les expose à l'action de l'acide chlorhydrique dans les conditions où le dérivé *ortho* subit la même modification.

Analyse: Br 0/0, 40,87 — calculé pour $C^7H^5N^2Br$, Br 0/0, 40,61.

Parabromophénylcyanamide. — Un traitement exactement semblable livre la parabromophénylcyanamide, en partant de la para-

(1) *Am. chem. Journ.* t. 19, p. 340.

bromaniline. La réaction dure douze à quinze heures seulement et de 10 gr. de base on peut tirer 12 gr. de cyanamide. On la purifie par dissolution dans une lessive alcaline, agitation avec du benzène et réprécipitation à l'aide d'un acide.

Elle offre l'aspect de fines et longues aiguilles prismatiques blanches, fusibles à 112°, très solubles dans l'alcool, assez dans l'éther, le benzène, moins dans le chloroforme, un peu solubles dans l'eau. Aussi dans les précipitations de ses solutions alcalines est-il bon d'évaporer les eaux mères ; elle se dissout très facilement dans les alcalis et ne paraît pas être soluble dans les acides dilués.

La teneur en brome correspond à la formule $C^6H^4 \begin{smallmatrix} Br (1) \\ \text{NH-CN} (4) \end{smallmatrix}$.

Analyse : Br 0/0, 40,44 — calculé pour $C^7H^5N^2Br$: N 0/0, 40,61.

(Laboratoire de chimie appliquée de l'Université de Lyon.)

N° 180. — Sur l'emploi comme révélateurs des combinaisons des bases développatrices avec l'acide sulfureux ; par MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ.

Les révélateurs basiques employés jusqu'ici en photographie sont utilisés le plus souvent à l'état de sels (chlorhydrate ou sulfate) et plus rarement à l'état de base comme le paramidophénol.

L'emploi des bases présente pourtant sur celui des sels, l'avantage d'éviter la formation des chlorures ou sulfates alcalins lors de l'addition d'un alcali pour constituer le bain révélateur. Les chlorures ou sulfates qui se trouvent ainsi dans la solution en notable quantité, diminuent beaucoup l'énergie révélatrice.

Si les substances révélatrices sont employées si rarement à l'état de bases, c'est par suite de leur trop facile altérabilité à l'air.

Nous avons cherché à éviter cet inconvénient essayant de former des combinaisons stables de ces bases avec l'acide sulfureux. Cet acide se combine à l'alcali contenu dans le bain révélateur pour former du sulfite de soude qui entre, comme on le sait, dans la préparation de tout développeur.

Nous avons pu obtenir des combinaisons avec l'acide sulfureux et les bases révélatrices suivantes :

Paramidophénol, méthylparamidophénol, paraphénylènediamine.

Nous avons pu préparer ces composés soit par l'action de l'acide

sulfureux gazeux sur les bases libres en suspension dans l'eau chaude (80°), soit en faisant cristalliser par refroidissement, les solutions chaudes de ces bases dans le bisulfite de soude liquide commercial à 40 0/0.

Dans certains cas, pour le méthylparamidophénol, par exemple, on peut préparer la combinaison en chauffant vers 80° un sel de méthylparamidophénol (sulfate) avec une solution de sulfite de soude anhydre additionnée d'environ 1/4 de son volume de bisulfite de soude.

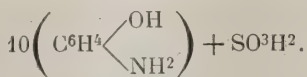
Les principales propriétés de ces combinaisons sont les suivantes :

Combinaisons d'acide sulfureux et de paramidophénol. — Cristaux blancs ayant une faible odeur d'acide sulfureux ne brunissant pas à l'air à la longue comme le paramidophénol. Très peu solubles dans l'eau froide (solubilité 0,5 0/0 à 15°) plus solubles à chaud. Ces cristaux se dissolvent facilement dans une solution chaude d'acide sulfureux et se déposent par refroidissement de la solution en petites paillettes blanches fondant à 184°. (Point de fusion du paramidophénol) avec abondant dégagement d'acide sulfureux.

Le dosage de l'acide sulfureux (à l'état d'acide sulfurique) dans cette substance, (après oxydation par l'eau de brome) nous a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}) SO^3H^2.$
SO^4H^2 0/0.....	8.00	24.00

Il ne s'agit donc pas d'un sulfite de paramidophénol, mais sans doute d'un composé d'addition qui correspond à la formule :



Combinaison de méthylparamidophénol et d'acide sulfureux. —

Le méthylparamidophénol (dont le sulfate est connu sous le nom de métol) fixe plus facilement l'acide sulfureux que le paramidophénol.

Le composé obtenu est stable et ne présente pas l'odeur d'acide sulfureux comme celui que l'on prépare avec le paramidophénol. De plus, il est assez soluble dans l'eau froide (3.5 0/0 à 15°) ce qui permet de l'utiliser directement comme révélateur en présence de sulfite de soude sans être obligé de le dissoudre dans un alcali.

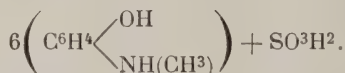
Il se présente sous forme de petits cristaux blancs inaltérables à l'air, fondant à la même température que le méthylparamidophénol soit à 87°, en donnant un abondant dégagement d'acide sulfureux.

On peut le recristalliser facilement dans une solution saturée d'acide sulfureux additionnée de 1/3 environ de son volume d'une solution saturée de sulfite de soude.

Le dosage de l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique nous a donné les résultats suivant :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{SO}^3\text{H}^2 \left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}(\text{CH}^3) \end{smallmatrix} \right)^2$:
SO^4H^2 0/0	12.98	29.87

On n'a donc pas affaire à un sulfite, mais sans doute comme avec le paramidophénol, à un produit d'addition qui correspond approximativement à la formule :



Pour étudier la stabilité à l'air de ce corps nous y avons dosé l'acide sulfureux à divers intervalles de temps, en le conservant dans un flacon à moitié plein et bouché sommairement.

Voici les résultats de ces dosages :

SO^4H^2 0/0. Teneur initiale	12.98
Après 2 jours	12.6
Après 6 jours	12.5
Après 1 mois 1/2	11.5
Après 3 mois ...	11.5

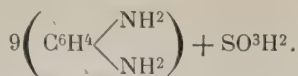
Ces résultats prouvent que ce composé est relativement stable, et que pratiquement il peut être utilisé sans précautions spéciales.

Combinaison de paraphénylène et d'acide sulfureux. — Nous avons obtenu également avec le paraphénylène diamine et l'acide sulfureux un composé en petits cristaux blancs ayant une faible odeur d'acide sulfureux, très solubles dans l'eau froide, (19.5 0/0 à 15°), stables à l'air et fondant à 137° (la paraphénylène diamine fond à 147°) en dégageant une grande quantité de gaz sulfureux.

Le dosage de l'acide sulfureux dans ce composé nous a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix} (\text{SO}^3\text{H}^2).$
SO^4H^2 0/0	9.28	49.5

Cette teneur en acide sulfureux correspond à un composé d'addition ayant la formule suivante :



Propriétés révélatrices. — Les composés que nous venons de décrire ont des propriétés révélatrices comparables à celles des bases libres d'où ils dérivent. La solubilité dans l'eau du composé obtenu avec le méthylparamidophénol permet de constituer avec cette substance des révélateurs, après simple addition de sulfite de soude.

Eu résumé, le paramidophénol, le méthylparamidophénol, et la paraphénylène diamine peuvent donner des composés d'addition avec l'acide sulfureux.

Ces composés, qui se comportent au développement comme les bases dont ils dérivent, sont suffisamment stables pratiquement pour qu'on puisse les conserver facilement sans altération notable à l'état solide, ce qui n'avait pu être réalisé jusqu'ici pour les bases (1).

N° 181. — Sur un nouveau procédé de dosage de la caséine dans le fromage ; par MM. A. TRILLAT et SAUTON.

La caséine du fromage est ordinairement dosée par différence. Cette méthode indirecte présente des inconvénients qui ont fait déjà l'objet de nombreuses critiques. Ce qui importe, en nous plaçant au point de vue exclusivement analytique, est de faire le départ entre la caséine intacte et celle qui a été plus ou moins dégradée par la caséinase et les microbes pour déterminer ce que Duclaux appelait le rapport de maturation. Dans ses études sur la maturation des fromages, ce savant, faute d'une meilleure méthode, évaluait par différence la caséine totale et séparait la caséine soluble par filtration à travers la bougie de porcelaine, il fit remarque lui-même l'imperfection d'un semblable procédé (2). Nous rappellerons aussi que certains auteurs (3) dosent l'azote total et « l'azote soluble » bien que, de leur propre aveu, aucun procédé ne leur permette de séparer intégralement les matières correspondantes.

Nos essais nous ont amenés à présenter une nouvelle méthode qui repose, comme celle récemment publiée par nous pour le do-

(1) L'emploi de ces substances en photographie a été breveté.

(2) DUCLAUX, *Principes de laiterie*.

(3) BONDZYNSKI, ORLA JENSEN, BOSEKHOUT, etc.

sage de la caséine du lait (1), sur l'insolubilisation de cette substance par l'aldéhyde formique. Sous l'état insolubilisé, la caséine présente à l'action des acides et des alcalis une résistance considérable, qui permet sa complète purification par lavages. L'application du même principe permet de séparer intégralement et de doser dans le fromage toute la matière albuminoïde non transformée.

Après avoir déterminé les conditions dans lesquelles ce dosage devait être effectué (A) nous avons établi par une série d'expériences de contrôle (B) que la substance ainsi isolée par notre procédé représentait bien la matière albuminoïde non transformée du lait, à l'exclusion de ses produits de dégradation. Voici le résumé de nos essais envisagés sous ces deux points de vue.

A. — Mode opératoire. — On introduit 2 gr. de fromage dans un becherglase d'environ 500 cc. contenant 10 cc. d'eau chaude; on désagrège rapidement en agitant avec une baguette de verre et en ajoutant peu à peu 50 cc. d'eau (pour les fromages durs, on broie la prise d'échantillon dans un petit mortier en employant de l'eau très légèrement ammoniacalisée). On porte à l'ébullition pendant 5 minutes; le liquide est ensuite additionné de 0^{cc},5 de formol commercial. On maintient à l'ébullition pendant 3 minutes et l'on abandonne ensuite le liquide au repos pendant 5 minutes; la matière grasse se rassemble à la surface. On précipite alors la caséine par 5 gouttes d'acide acétique pur; quand la couche surnageante est limpide, on recueille sur un petit filtre taré le précipité blanc et pulvérulent, qui est dégraissé dans un appareil à épuisement par l'acétone (2), enfin séché à 75-80° et pesé. La matière grasse peut être évaluée à part en recueillant et évaporant l'acétone dans un vase taré. Cette méthode, appliquée à divers fromages du commerce, nous a donné les résultats suivants: (les chiffres se rapportent à des fromages bruts, humidité non déduite).

Désignation commerciale du fromage.	Matière albuminoïde non transformée 0/0
Camembert.....	18.20
Gruyère.....	31.34
Gervais.....	6.415
Brie.....	22.930
Roquefort (demi-mûr).....	11.65
Roquefort (très mûr).....	7.10
Hollande.....	31.5

(1) *C. R.*, t. 26, mars 1906.

(2) L'acétone a la propriété de précipiter, dans certaines conditions, la totalité des matières albuminoïdes du lait et du fromage et nous avons songé à l'utili-

L'application du procédé permet facilement de suivre la marche de la maturation et d'établir à n'importe quel moment, le rapport qui existe entre la caséine primitive et la caséine digérée.

En voici un exemple provenant des analyses effectuées sur des prélèvements de fromage de Roquefort, à diverses époques de son affinage :

Date des prélèvements.	Caséine	
	non digérée 0/0	digérée 0/0
Après 8 jours.....	19.48	0
Après 15 jours.....	18.12	1.36
Après 30 jours.....	8	11.48
Après 60 jours.....	7.10	12.38

B. — Contrôle de la méthode. — Nous avons contrôlé notre méthode par une série d'essais qui ont mis en évidence : 10/0 que la caséine séparée ne contenait pas de matières étrangères et qu'elle possédait bien la composition de la matière albuminoïde du lait ; 20/0 que le traitement à l'aldéhyde formique n'insolubilisait pas les peptones et les albumoses.

1° la matière séparée ne contient ni cendre, ni matière grasse. Elle a donné à l'analyse la composition suivante, qu'il est intéressant de rapprocher de celle de la caséine d'Hammarsten :

	Caséine insolubilisée retirée du fromeg de gruyère 0/0.	Caséine du lait d'après Hammarsten.
Carbone.....	53.15	52.96
Hydrogène.....	7.08	7.05
Azote.....	15.53	15.65
Soufre.....	0.795	0.780
Phosphore.....	0.836	0.847

2° Pour démontrer que les produits de dégradation de la caséine ne sont pas insolubilisés par le formol, nous avons fait des digestions artificielles de caséine du lait en présence de papaïne, de pepsine, de pancréatine et nous avons constaté qu'au cours de ces digestions la quantité de matière albuminoïde insolubilisée par la formol allait sans cesse en diminuant. Voici à titre d'exemple des expériences qui le démontrent :

50 cc. de lait ont été additionnés de 6 cc. d'acide chlorhydrique à 10 0/0 et de 0.10 de pepsine, puis, abandonnés à l'étuve à 37°.

ser pour le dosage. Une note parue depuis aux comptes rendus (11 juin 1906, p. 1345) préconise cette méthode, à laquelle nous avons renoncé, après de nombreuses expériences, en raison des difficultés pratiques qu'elle présente et qui, sans une nouvelle étude, la rendent inapplicable.

Deux autres essais ont été effectués, l'un avec 0.20 de pancréatine, l'autre avec 0.20 de papaine en remplaçant l'acide chlorhydrique par de l'eau distillée et en opérant à 50°. La caséine de ces laits a été dosée par la méthode au formol avant la digestion par les diastases et après 12 heures, et nous avons obtenu les résultats suivants :

Lait témoin	37.25 0/0
Même lait avec pepsine { 3 heures.....	3.65
{ 12 heures.....	0.92
Lait témoin	37.33
Papaïne 12 heures..	0.34
Pancréatine 12 heures	0.41

Des résultats analogues ont été obtenus en variant les conditions d'expériences. Les produits de digestion n'ont jamais été insolubilisés. Les peptones commerciales délayées dans un peu d'eau et traitées à chaud par un excès de formol conservent leur solubilité dans les solvants de la caséine. Pour nous assurer que dans les conditions de notre méthode, ces produits de dégradation n'étaient pas insolubilisation nous avons soumis à notre procédé d'analyse des liquides de digestions pepsique et pancréatique provenant de produits commerciaux utilisés dans les laboratoires. Dans ces expériences, l'action combinée de la chaleur, du formol et de l'acide acétique n'a fourni aucun précipité. Nous avons constaté en outre que, si l'on précipite les matières albuminoïdes de digestion par l'acide trichloroacétique et qu'on fasse agir sur elles à chaud l'aldéhyde formique en excès, le précipité obtenu, dans ces conditions extrêmement favorables à l'action isolubilisante du formol, est soluble dans les alcalis ou dans un excès du précipitant.

En résumé, nous pensons que la simplicité de notre procédé permettra de l'utiliser couramment soit dans le laboratoire pour l'analyse des fromages, soit dans la fabrication pour l'étude de la marche de la maturation.

N° 182. — Contribution à l'étude de la composition chimique de la linaire (*Linaria vulgaris* Trag); par MM. T. KLOBB et A. FANDRE.

Le premier chimiste qui se soit occupé de la linaire est Walz (1) qui outre de l'acide malique, de la pectine, etc., crut y

(1) WALZ, *Jahresberichte für pharmazie*, 1853, p. 43.

trouver plusieurs principes particuliers. MM. Schlagdenhauffen et Reeb (1) purent se convaincre plus tard que les soit disant principes immédiats de Walz étaient des corps amorphes dépourvus de tout caractère défini. Ils montrèrent de plus que les fleurs contiennent deux matières colorantes jaunes différentes, puis une substance neutre dont le point de fusion, et les caractères se confondaient avec ceux de la mannite, mais qui n'avait pu être analysée faute de matière; enfin un corps qui avait échappé à Walz, l'acide linarique qui, oxydé par le permanganate, dégagait une odeur de coumarine. Ils signalèrent également la présence d'un glucoside amorphe qui se dédouble par les acides en sucre et en une résine.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé 1°) de déterminer la nature de l'extrait obtenu par l'éther de pétrole; 2°) d'extraire l'acide linarique et d'en examiner les propriétés; 3°) accessoirement de caractériser la mannite.

Carbures d'hydrogène C^nH^{2n+2} de la fleur.

Les extraits pétroliques de beaucoup d'organes végétaux renferment très souvent, outre des huiles fixes et des matières colorantes, des carbures et des phytostérines. Nous avons donc dirigé nos recherches dans ce sens en suivant la marche employée par l'un de nous dans son travail sur *l'Arnica montana* (2).

Les fleurs munies de leurs calices, séchées au séchoir à 80° avaient conservé leur belle couleur jaune. Après une première macération à froid dans l'éther de pétrole (bouillant de 30° à 80° et dont les 9/10 passaient avant 70°), on soutire, on charge les digesteurs avec une nouvelle quantité de pétrole qu'on laisse en contact 2 à 3 jours. Les liquides réunis, de couleur jaune d'or, sont concentrés par distillation jusqu'à ce que le résidu se solidifie presque entièrement à froid. Il importe pour la bonne réussite des opérations d'éviter l'emploi de pétroles plus lourds.

On liquéfie l'extrait au B-M, on l'additionne encore tiède de 6 à 8 fois son volume d'acétone, et on agite vigoureusement; il se fait un volumineux précipité qu'on essore sur un filtre de porcelaine troué; le liquide acétonique est mis de côté.

Ce précipité est d'abord purifié grossièrement au moyen de l'acétone bouillant; assez soluble dans ce véhicule chaud il s'y dis-

(1) S. et R. *Journ. de pharmacie d'Alsace-Lorraine*, 1901 et 1902.

(2) KLOBB, C. R. t. 138, p. 763; *Bull. des sciences pharmacologiques* 1904, p. 196.

sout très peu à froid. A cet état, le carbure brut constitue une masse molle se laissant pétrir sous les doigts ; d'abord teinté de jaune, il se décolore après quelques traitements à l'acétone ou même spontanément à la lumière. On détruit les corps gras retenus mécaniquement par ébullition avec une solution alcoolique de potasse, puis on neutralise l'excès de potasse par un courant de CO_2 , on mélange avec du sable et on épuise la masse desséchée par du pétrole bouillant de 50 à 80°. On filtre la solution pétrolique chaude et on abandonne à cristallisation. Appelons A le dépôt formé par refroidissement dans le pétrole et B la portion restée dissoute. Au microscope A est cristallisé en partie mais n'apparaît pas homogène ; quant à B, après concentration il donne un magma qui, paraissant encore plus confus que le premier, a été laissé de côté. Par contre, nous avons réussi à tirer de A un produit qui a tous les caractères d'une substance définie ; il faut pour cela le dissoudre dans une grande quantité d'oxyde d'éthyle bouillant et abandonner dans un cristallisateur couvert.

Si l'évaporation de l'éther était trop rapide on n'aboutirait qu'à un magma gélatineux ; mais en la retardant le plus possible, il se forme de belles lamelles nacrées. On sépare celles-ci du liquide qui abandonne un produit moins pur et finalement après 4 ou 5 cristallisations semblables, on obtient le carbure pur sous forme de lamelles brillantes, semblables à de l'acide borique en paillettes et qui vues au microscope, se composent exclusivement de cristaux hexagonaux ou rhombiques très aplatis.

Analyse. — Trouvé : (I) C, 84.74 ; H, 14.57 — (II) C, 85.14 ; H, 14.82.

On se trouve donc en présence d'un hydrocarbure élevé dans la série, car on a

	$\text{C}^{46}\text{H}^{34}$	$\text{C}^{36}\text{H}^{24}$	$\text{C}^{35}\text{H}^{22}$
C	84.60	85.16	85.36
H	15.40	14.84	14.64

Très soluble dans le sulfure de carbone, le chloroforme, un peu moins dans la benzine ce carbure est à peine soluble dans l'alcool froid, un peu plus dans l'alcool bouillant qui abandonne par refroidissement une masse feutrée formée de filaments enchevêtrés. La solubilité dans la benzine, la nitrobenzine, l'acide acétique, le phénol est trop faible pour qu'on puisse songer à faire des essais cryoscopiques. Chauffé, ce carbure fond à 57° ; maintenu à 100° pendant quelque temps il exhale l'odeur de la paraffine fondue ; après fusion et refroidissement, il prend absolument l'aspect, la consistance et la cassure molle de cette substance.

Le brome en solution dans CS_2 n'a pas d'action, le mélange bouillant d'acides sulfurique et nitrique pas davantage. Si l'on fait bouillir avec du permanganate de potasse en solution acétique, il y a réduction, mais on retrouve après l'opération la plus grande partie du corps primitif. Tous ces caractères nous permettent de considérer l'hydrocarbure en question comme un carbure saturé.

Recherche des alcools phytostériques. — La solution acétonique séparée par filtration du carbure brut abandonne, par distillation, un résidu huileux vert qui se fige par refroidissement et pèse de 6 à 7 gr. par kilogr. de fleurs sèches. Laissant de côté les glycérides dont est formée cette huile et qui restent à déterminer, on la saponifie par la potasse alcoolique, et après avoir chassé l'alcool et repris par une grande quantité d'eau, on sature l'excès de potasse par un courant de CO_2 et l'on agite à plusieurs reprises avec de l'éther. Le plus souvent la séparation de la couche étherée est très longue et la liqueur savonneuse reste colorée en vert. La solution étherée jaune rouge, distillée à sec, abandonne une substance molle rouge jaunâtre dans laquelle paraissent plus tard quelques cristaux; on reprend par une grande quantité d'alcool bouillant qui dissout le tout; par refroidissement il se forme un dépôt floconneux de carbure qu'on sépare par le filtre. Enfin la solution alcoolique, évaporée doucement, abandonne des cristaux hexagonaux plats, nacrés qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, fondent vers 138° et présentent les réactions suivantes : 1°) Dissous dans l'anhydride acétique et additionnés d'acide sulfurique, ils donnent une coloration violet intense, passant rapidement au bleu, puis au vert et finissent par se dégrader (Réact. de Liebermann); 2°) une solution chloroformique additionnée d'acide sulfurique se colore en rouge; au bout d'une heure, l'acide se colore à son tour puis donne une fluorescence verte qui s'étend à tout le liquide (Réact. de Salkowsky); 3°) l'acide trichloracétique donne à chaud une coloration rouge groseille très fugace.

Ce sont là les réactions colorées des phytostérols; une identification complète avec une des phytostérines connues ne sera possible que lorsque nous aurons une nouvelle quantité de substance à notre disposition.

Carbures d'hydrogène $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ de la plante sans racines.

Par plante sans racines, nous entendons les pieds jeunes ou âgés, débarrassés de leurs racines, de 20 à 60 centim. de hauteur,

pouvant porter des feuilles, un certain nombre de fleurs ou même des capsules plus ou moins mûres avec leurs graines.

Ainsi que nous l'avaient appris des dosages préliminaires, les feuilles sont d'ailleurs 2 à 3 fois plus riches en extrait que la tige, surtout lorsque celle-ci est ligneuse.

L'opération est conduite absolument comme dans le cas de la fleur. Le carbure brut est purifié par l'acétone, saponifié par la potasse, puis on mélange avec du sable et l'on épuise par du pétrole bouillant entre 50° et 80°. Le pétrole abandonné au refroidissement laisse déposer un produit A, et B représente la portion restée dissoute. De même que pour la fleur, on voit immédiatement que l'on a affaire à un mélange de corps et notre objectif a été d'en séparer au moins un avec des caractères définis.

Quelques cristallisations dans l'éther de la fraction A n'ayant donné que des cristaux impurs, nous avons évaporé B à siccité et traité le résidu également par l'éther bouillant. Le résultat fut plus satisfaisant et nous donna des lamelles qui, après plusieurs cristallisations lentes dans l'éther, parurent suffisamment pures.

Analyse.

	I.	II.
C.....	83.33	83.99
H.....	14.64	14.60
	98.47	98.59

On voit par ces chiffres que l'hydrocarbure renferme, malgré toutes ces purifications, une certaine quantité de matière étrangère correspondant à 1,5 0/0 d'oxygène.

Ce n'est pas là un fait isolé; M. Naudin a constaté le même déficit de carbone avec le carbure de la camomille (1) et les paraffines d'origine minérale même purifiées rentrent souvent 1 0/0 d'oxygène. (2) D'autre part il ne paraît pas vraisemblable que l'écart soit dû à du charbon non brûlé qui resterait dans le tube car la combustion s'effectue avec tellement de rapidité qu'on a de la peine à la maîtriser. Enfin le produit présente les caractères d'un corps homogène, il cristallise en hexagones, ou en rhombes plats comme le carbure de la fleur, il fond vers 57° et se comporte comme ce dernier vis-à-vis des dissolvants.

(1) NAUDIN, *Bull. Soc. chim.*, 1884, p. 484.

(2) BEILSTEIN, *Handbuch* t. 1, p. 108.

Mannite.

Après avoir extrait la fleur au pétrole, on l'épuise par l'alcool bouillant. On chasse l'alcool par distillation, on délaie le résidu dans l'eau pour en assurer la division parfaite, on jette sur filtre et on essore le magma insoluble dont il sera question plus loin. La liqueur aqueuse brune, renferme de la mannite, des sucres, un peu de tannin et des acides (malique d'après Walz). On défèque par le sous acétate de plomb, on essore le dépôt brun à la trompe, le liquide est débarrassé de l'excès de plomb par H^2S ; enfin on évapore en consistance sirupeuse; le sirop brun donne au bout de quelque temps des cristaux. On essore toute la masse, les aiguilles obtenues sont purifiées par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant en présence de noir animal, elles fondent alors régulièrement à 166° .

Analyse. — Trouvé : (I) C, 39.42; H, 7.49 — (II) C, 39.48; H, 7.67 — calculé pour $C^6H^{14}O^6$: C, 39,56; H, 7.69.

Nous avons vérifié ainsi quelques constantes physiques. 100 p. d'alcool absolu à la temp. de 14° dissolvent $0^{gr},07$ de corps, et 100 p. d'alcool de $D = 0,898$ à la temp. de 15° en dissolvent $1^{gr},2$; c'est la solubilité indiquée pour la mannite (1).

Pour le pouvoir rotatoire, nous nous sommes placés dans les conditions indiquées par J. A. Müller (2).

Quantité de mannite dans 50 cc. eau à 16° avec $1^{gr},400$ de borax sec. soit $2^{gr},647$ borax + $10 H^2O$	$0^{gr},506$
Déviation droite observée.....	$1^{\circ}40'$
Déviation indiquée.....	$1^{\circ}41'$

Enfin comme dernier contrôle nous avons préparé de l'hexacétylmannite en chauffant pendant quelques instants avec de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc, suivant Franchimont (3). Les cristaux obtenus qui fondaient bien à 120° ont donné à l'analyse C, 49.71; H, 5.91. Théorie C, 49.76; H, 5.99.

On peut donc conclure avec certitude à la présence de la mannite dans les fleurs de lin.

Sucres. — Les fleurs doivent être particulièrement riches en sucres, car l'extrait alcoolique représentant 58.4 0/0 de la fleur, la portion soluble dans l'eau compte pour 49,4 0/0. Sans cher-

(1) MAQUENNE, *Les Sucres*, p. 134.

(2) MULLER, *Bull. Soc. chim.*, 1894, t. 1 p. 329.

(3) MAQUENNE, *loc. cit.*, p. 145.

cher à isoler ces sucres réducteurs, nous avons simplement précipité par la phénylhydrazine le sirop qui renferme la mannite; l'osazone, obtenue après purification, avait un point de fusion instantané de 227°-228°; c'est le point de fusion de la phénylglucosazone.

Linarine C¹⁴H¹⁶O⁷

(Acide linarique de MM. Schlagdenhauffen et Reeb).

MM. Schlagdenhauffen et Reeb avaient signalé dans la fraction insoluble dans l'eau de l'extrait alcoolique de la fleur, une substance non azotée fondant à 226°, soluble dans les alcalis et se reprecipitant par les acides, d'ailleurs fort difficiles à purifier.

C'est l'*acide linarique*, dont les auteurs ont donné une analyse, mais sans pouvoir l'étudier davantage faute de matière. Disons tout de suite que ce corps n'étant pas un acide carboxylique bien qu'il soit soluble dans la potasse, la dénomination d'acide linarique doit être abandonnée. Voici le mode d'extraction qui nous a paru le plus avantageux :

Lorsqu'on épuise les fleurs par l'alcool bouillant, on voit bientôt les parois de l'allonge se recouvrir d'un dépôt blanchâtre, et ce même dépôt se tasse peu à peu au fond du ballon, c'est la linarine; mais si on laisse refroidir le liquide de l'extraction, il se dépose une si grande quantité de substances étrangères qu'il est difficile de s'en débarrasser par la suite. Il faut décantier immédiatement le liquide encore chaud et filtrer à la trompe. On fait sécher le dépôt à une douce chaleur, on l'épuise d'abord par l'éther bouillant tant que ce dissolvant se colore en vert, ce qui demande plusieurs opérations successives, enfin, la linarine brute est épuisée à plusieurs reprises par une grande quantité d'alcool bouillant (environ 50 parties en poids) en filtrant et en essorant chaque fois.

L'alcool enlève une proportion notable d'un corps particulier, qui se dissout à chaud et dont les solutions alcooliques refroidies se prennent en une masse volumineuse rappelant la pectine. Lorsque l'alcool ne dissout plus rien et passe incolore, la linarine qui reste, et qui elle, est presque insoluble dans l'alcool bouillant, est à peu près blanche. On l'obtient encore plus pure par quelques cristallisations dans l'acide acétique glacial dont elle se dépose enfin mais très lentement sous forme d'une poudre blanche à reflets

soyeux constituée par de fines aiguilles microscopiques. Le rendement est faible en égard au poids du produit brut.

Analyse (1).

	Trouvé.				Calculé pour	
	1.	2.	3.	4.	$C^{14}H^{16}O^7$	$C^{14}H^{14}O^7$
C	56.40	56.17	56.26	56.24	56.75	57.14
H	5.37	5.45	5.59	5.79	5.40	4.76

La formule $C^{14}H^{14}O^7$, étant divisible par 7, pourrait tout aussi bien se transformer en $C^{12}H^{12}O^6$, $C^{10}H^{10}O^5$, etc., mais les chiffres trouvés s'accordent mieux avec $C^{14}H^{16}O^7$, expression qui ne peut être simplifiée.

Nous avons d'ailleurs déterminé le poids moléculaire par cryoscopie dans le phénol, seul dissolvant qui convienne et qui a l'avantage de dissoudre à une douce chaleur de grandes proportions de linarine.

I.

Phénol 32^{gr},04. Linarine 1^{gr},2584.

Prop. de corps dissous dans 100 gr. dissolvant, 3^{gr},92.

Abaissement observé 1^o,02.

D'où, avec la constante 74 (2), 285 pour le poids moléculaire.

II.

Phénol 32^{gr},04. Linarine 1^{gr},7956.

Prop. de corps dissous dans 100 gr. solvant 5^{gr},6.

Abaissement observé 1^o,455.

D'ou encore, poids moléculaire 285.

La formule $C^{14}H^{16}O^7$ exige 296. L'accord est aussi satisfaisant que possible et la formule proposée doit être adoptée en attendant sa confirmation possible au moyen de quelques dérivés.

D'après MM. S. et R., l'acide linarique fond à 226°. Nous avons trouvé un point de fusion beaucoup plus élevé : au bloc Maquenne, par chauffage lent, on obtient environ 255°, mais sans netteté ; quant au point de fusion instantané, il est de 265°. Chauffée au delà, la substance noircit en dégageant une odeur de caramel. Insoluble dans l'eau, elle est à peine soluble dans l'alcool bouillant, un peu davantage dans l'acide acétique ; elle se dissout aussi à chaud dans l'aniline, le nitrobenzène, le phénol, mais par refroidissement.

(1) M. Schlagdenhauffen avait trouvé : C, 53.17 et 56.20 ; H, 6.24 et 6.49. rapports qui conduiraient à une formule un peu différente.

(2) RAOULT, La Cryoscopie (*Bibl. Scientia*), p. 78.

dissement, tout reste dissous. Les acides concentrés dissolvent la linarine et la laissent déposer de nouveau par addition d'eau.

La potasse aqueuse dissout rapidement la linarine en ne donnant qu'une faible coloration jaune pâle quand le produit est pur ; c'est un caractère qu'on peut utiliser au cours de la purification. La potasse alcoolique n'attaque pas, l'ammoniaque et le carbonate de soude, pas davantage.

On ne se trouve donc pas ici en présence d'un acide, mais plutôt probablement d'un phénol. Si on acidule une solution alcaline aqueuse de ce corps, il se reprécipite en granulations amorphes ; avec une solution étendue, il faut d'ailleurs attendre quelques heures pour voir apparaître ce dépôt. Au contraire, dans une solution hydroalcoolique, ce corps se précipite en fines aiguilles.

Les agents oxydants l'attaquent très facilement en solution alcaline ; il suffit même de chauffer la solution au contact de l'air pour qu'il se dégage une odeur de coumarine ; le permanganate de potasse, le ferricyanure de potassium produisent le même effet, la solution alcaline de cuivre, le nitrate d'argent ammoniacal sont également réduits.

Linarodine $C^9H^{10}O^2$.

Lorsqu'on fait bouillir la linarine avec l'un des oxydants cités plus haut et qu'après réaction on acidule à l'acide sulfurique, puis qu'on extrait à l'éther, on obtient un résidu acide cristallin, mais très faible et dépourvu d'odeur. La substance odorante s'est donc dissipée avec la vapeur d'eau. Mais si au lieu de chauffer en vase ouvert l'on distille, le corps odorant passe dans le récipient en même temps que l'eau ; c'est à ce corps que nous avons donné le nom de linarodine. Parmi les oxydants, le tartrate cupropotasique a semblé donner les meilleurs résultats.

Dans une cornue spacieuse, on distille 1 gr. de linarine avec 100 gr. de tartrate cupropotasique (Liqueur de Fehling) ; quand le liquide s'est concentré de moitié, on ajoute dans la cornue assez d'eau pour reconstituer le volume primitif et l'on distille à nouveau jusqu'à réduction de moitié : tout le produit odorant a passé dans le récipient, en partie dissous, en partie à l'état d'huile incolore surnageant la couche aqueuse. On agite le tout avec l'éther, on laisse celui-ci s'évaporer à froid, il reste un résidu liquide ; après dessiccation sous cloche, il suffit de toucher ce liquide avec une baguette de verre pour le voir se prendre en masse.

Pour débarrasser la linarodine brute des traces de substances

étrangères entraînées, on redistille à plusieurs reprises avec de l'eau, on voit alors qu'au lieu de se condenser sous forme de gouttelettes liquides, elle cristallise presque aussitôt dans le récipient.

Pour l'analyse, le produit redistillé 4 fois, a été abandonné sous cloche pendant plusieurs jours jusqu'à ce que la poudre soit assez sèche pour craquer sous la baguette.

Analyse.

	Trouvé.				Calculé pour $C^9H^{10}O^2$.
	1.	2.	3.	4.	
C.....	71.68	71.60	71.73	71.75	72.00
H.....	6.94	6.83	7.07	6.91	6.66

Pour plus de certitude, on a analysé également la substance préalablement fondue et maintenue à 100° pendant 1 h. $1/2$, mais on n'a trouvé ainsi que 71,33 0/0 de carbone. Ce chiffre un peu moins élevé indique sans doute un commencement de décomposition; en effet, le corps qui était dépourvu d'odeur à froid dégage des vapeurs très aromatiques lorsqu'on le chauffe dans ces conditions.

Nous avons déterminé le poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique et dans la benzine.

1° Dans l'acide acétique :

	1.	2.
Acide acétique.....	30,66	34,75
Linarodine.....	1,4457	1,7735
Prop. de corps dissous dans 100 gr. solvant.....	3,73	5,10
Abaissement observé.....	$0^\circ,98$	$1^\circ,32$
Poids moléculaire trouvé.....	148	150

2° Dans la benzine :

	1.	2.
Benzine.....	28,22	31,97
Linarodine.....	0,5787	1,4382
Prop. de corps dissous dans 100 gr. solvant.....	2,04	4,49
Abaissement observé.....	$0^\circ,7$	$1^\circ,51$
Poids moléculaire trouvé.....	143	146

Comme le poids moléculaire théorique est 150, la concordance est très satisfaisante et la formule $C^9H^{10}O^2$ est la plus simple que l'on puisse adopter.

Ce corps nous offre un bel exemple du phénomène de la surfusion. En effet, à la température ordinaire, il peut rester très long-

temps à l'état liquide en gouttelettes incolores un peu réfringentes. Mais si l'on introduit une trace de substance solide ou même simplement si l'on frotte doucement avec un agitateur, la cristallisation s'étend rapidement et l'on voit flotter à la surface de grandes lames rhombiques qui arrivées à leur développement complet sont formées d'un grand nombre de losanges emboîtés les uns dans les autres, le tout se prenant finalement en masse.

La linarodine est un peu soluble dans l'eau, surtout à chaud, elle se dissout en toute proportion dans tous les dissolvants habituels, elle distille très facilement avec la vapeur d'eau. Elle fond à $36^{\circ},5$ et se sublime à une température élevée. Récemment préparée, elle possède une odeur aromatique fort agréable et assez tenace qui tient à la fois de l'essence d'anis vert et de la fève de Tonka, et se dissipe après plusieurs distillations.

Le corps tout à fait pur semble dénué d'odeur à froid, mais celle-ci se développe si l'on chauffe pendant quelque temps à 100° ; une certaine quantité de substance chauffée ainsi à l'étuve à 100° , pendant 1 h. $1/2$ avait d'ailleurs perdu 20 0/0 de son poids par volatilisation.

Neutre au tournesol, la linarodine est insoluble dans les alcalis; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal: elle ne donne pas de coloration avec FeCl^3 . Elle se dissout dans l'acide sulfurique et une addition d'eau ne donne pas de précipité. Dans l'acide nitrique, elle se dissout surtout à chaud; il se forme bientôt un précipité blanc soluble dans l'éther dont il se sépare en fines aiguilles.

La volatilité très facile avec la vapeur d'eau, la propriété de réduire le nitrate d'argent rappellent les caractères des aldéhydes, mais la substance ne recolore pas le réactif de Schiff; dissoute à chaud dans du bisulfite de soude, elle s'en reprécipite inaltérée en lames rhombiques. Ce n'est pas non plus un phénol puisqu'elle est insoluble dans les alcalis.

Enfin, on ne peut l'identifier avec aucun des corps en $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2$, actuellement connus. C'est donc presque certainement ainsi que la linaréine une substance nouvelle.

(Laboratoire de pharmacie chimique de l'Université de Nancy.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

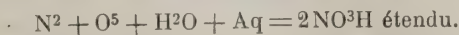
Recherches sur la synthèse directe de l'acide azotique et des azotates par les éléments à la température ordinaire; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. 142, p. 1367; 18.6.1906). — L'auteur a entrepris de nouvelles recherches sur la synthèse de l'acide azotique par les éléments, à la température ordinaire, sous l'influence de l'effluve électrique. Cette synthèse peut être effectuée d'une façon directe et intégrale sans complications ni formations secondaires. Les appareils employés permettaient de faire agir l'effluve, soit sur un courant gazeux, soit sur un volume déterminé de gaz renfermé dans un vase de verre scellé, en présence de l'eau ou d'une solution étendue de potasse. Dans quelques cas, ce vase était relié à un tube vertical capillaire, immergé dans une cuve à mercure et fonctionnant comme manomètre. Le vase était entouré d'eau de façon à maintenir la température constante, depuis 8° jusqu'à 80°.

L'effluve était produite par une bobine d'induction à décharges alternatives, alimentée par un courant de 12 volts et 6 amp. La longueur des étincelles entre les pôles était limitée à 20 mm, ; mais on avait soin de régler l'interrupteur vibrant de façon à ne produire, à l'intérieur du vase à effluves, ni étincelles ni pluie de feu.

Les proportions relatives des gaz mis en expérience ont été : $N^2 + O^3$, $N^2 + O$, et enfin les rapports de l'air atmosphérique, soit environ $N^2 + O^4$. La vapeur d'eau était toujours en proportion relativement très inférieure à celles de N et O, au moins au début de l'expérience. Cependant, en raison de la lenteur de la réaction, elle se trouvait remplacée, aux dépens de l'eau liquide placée dans les tubes, assez rapidement pour être toujours en quantité suffisante, ainsi que l'a montré l'absence continuelle de vapeur nitreuse.

Dans chaque expérience, on a mesuré : 1° les volumes d'oxygène et d'azote disparus ; 2° le titre acide des solutions aqueuses, ou le titre alcalin des solutions potassiques ; 3° le volume de bioxyde d'azote régénéré de l'azotate formé.

Au cours de tous les essais, il s'est formé uniquement, ou à peu près, de l'acide azotique hydraté, d'après la formule :



cet acide demeurant libre ou combiné à la potasse.

La réaction, à chaque instant, s'effectue suivant cette formule, quel que soit l'excès relatif de l'azote, sans qu'il se forme ni acide azoteux bien sensible, ni ammoniaque. De même avec un excès d'oxygène.

Dans tous les cas, elle s'accomplit jusqu'à épuisement de celui des deux gaz qui se trouve en excès.

En ce qui concerne les relations entre la vitesse de combinaison et la pression du système gazeux, les expériences montrent que la réaction se ralentit indéfiniment à mesure que l'état de condensation de la matière gazeuse diminue.

L'auteur fait remarquer, enfin, que la formation d'acide nitrique, exprimée par l'équation écrite plus haut, est exothermique.

L'effluve ne joue donc, dans cette synthèse, que le rôle de catalyseur, sans fournir une énergie consommée au cours de la réaction.

Il en est tout autrement de la combinaison directe de l'azote et de l'oxygène par l'arc ou l'étincelle électriques, avec production, soit de bioxyde d'azote soit de gaz hypoazotique. Ces réactions sont toujours endothermiques et accomplies grâce au concours des énergies électriques, étrangères au système atomique des éléments libres.

R. MARQUIS.

Oxydations par l'air. Problème de la comparaison des vitesses; André JOB (*C. R.*, t. 142, p. 1413; 18.6.1906). — L'auteur précise les conditions expérimentales nécessaires pour pouvoir étudier avec précision les vitesses d'oxydation par l'air. Il indique la technique qu'il a établie et qui lui a permis d'obtenir des résultats qu'il publiera ultérieurement.

R. MARQUIS.

Equilibres hétérogènes : Formation du chlorure de phosphonium, du carbonate et du sulfhydrate d'ammonium; E. BRINER (*C. R.*, t. 142, p. 1416; 18.6.1906). — L'auteur donne les résultats expérimentaux qui lui ont permis d'établir les conclusions théoriques développées dans une précédente note (*C. R.*, t. 142, p. 1214).

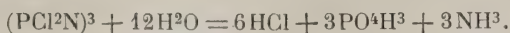
R. MARQUIS.

Sur le chlorazoture de phosphore; BESSON et ROSSET (*C. R.*, t. 143, p. 37; 2.7.1906). — Le chlorazoture de phosphore (PCl_2N)³ se prépare le mieux en chauffant un mélange à poids égaux de PCl_5 et NH_4Cl . Le produit sublimé est lavé, séché, puis distillé sous pression réduite. Il est soluble dans l'oxychlorure de phosphore, SO^2 liquide et dans le peroxyde d'azote avec lequel il con-

tracte une combinaison cristallisée, dont la composition n'a pu être établie avec certitude.

La cryoscopie du chlorazoture de phosphore, dans le benzène, donne, pour le poids moléculaire, 377 ($[\text{PCl}^2\text{N}]^3 = 348$).

L'eau, à 150-200°, décompose le chlorazoture de P d'après l'équation :

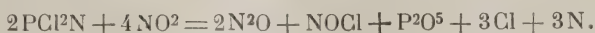


L'ozone est sans action à la temp. ordinaire.

L'anhydride sulfurique paraît former une combinaison à la temp. ord. ; à 150°, il y a formation de N, Cl, SO^2 , SOCl^2 , SO^2Cl^2 et d'une matière vitreuse, sol. dans l'eau, renfermant P, Cl, S et O.

Le peroxyde d'azote à 200-250° fournit un mélange de N, N^2O , Cl, NOCl , NO^2Cl et d'une matière vitreuse, décomposable par l'eau, décomposable par la chaleur en P^2O^5 et NO^2 . La composition de cette matière est $(\text{P}^2\text{O}^5)^2\text{NO}^2$. On peut l'obtenir en chauffant vers 200°, en tubes scellés, un mélange des constituants.

La réaction du peroxyde sur le chlorazoture peut se formuler ainsi :



R. MARQUIS.

Sur l'inexistence du trisulfure de phosphore ; R. BOULOUCH (*C. R.*, t. 143, p. 41 ; 2.7.1906). — En fractionnant les mixtes de phosphore et de soufre au moyen d'une méthode nouvelle, fondée sur la formation de faux équilibres par refroidissement brusque des produits fondus, l'auteur montre qu'il n'existe pas de sulfure de phosphore défini ayant une formule comprise entre P^4S^3 et P^3S^5 , donc, pas de trisulfure. Le corps P^3S^5 n'est pas, d'ailleurs, nécessairement défini.

R. MARQUIS.

Sur la réduction du sélénure d'antimoine ; P. CHRÉTIEN (*C. R.*, t. 142, p. 1339 ; 11.6.1906). — En réduisant du sélénure d'antimoine par l'hydrogène, l'auteur a obtenu un sous-sélénure de composition Sb^4Se^5 , sous forme d'une masse métallique fondue, dont la vitesse de réduction est très faible. En même temps, il se produit un sublimé d'aiguilles dont la composition est Sb^3Se^4 . L'étude de la fusibilité des mélanges de Sb et Se confirme l'existence de ces nouveaux sélénures et indique l'existence d'une troisième combinaison SbSe .

R. MARQUIS.

Variations d'état éprouvées par le carbone amorphe, sous l'influence d'une variation brusque de température ; O. MANVILLE (*C. R.*, t. 142, p. 1523 ; 25.6.1906).

Solubilité du carbone dans le carbure de calcium ; Morel KAHN (*C. R.*, t. 143, p. 49 ; 2.7.1906). — Le carbure de calcium dissout le carbone et l'abandonne ensuite sous forme de graphite (Moissan). L'auteur montre que la solubilité du carbone augmente avec la température, et qu'on se trouve en présence d'un simple phénomène de dissolution du graphite dans le carbure de calcium, phénomène limité seulement par la décomposition du solvant.

R. MARQUIS.

Action de l'effluve sur le cyanogène ; H. GAUDECHON (*C. R.*, t. 143, p. 117 ; 9.7.1906). — L'action de l'effluve sur le cyanogène sec et pur donne lieu à la formation de corps solides, bruns, qui ne sont pas de simples produits de polymérisation du cyanogène, mais sont formés avec élimination d'azote. Leur composition est, du reste, variable avec les circonstances de l'expérience, elle varie de $C^{4.4}N$ à C^3N .

Ces produits bruns sont solubles partiellement ou totalement dans l'eau et dans l'alcool ; toujours totalement dans les alcalis dilués. Soumis à l'action de la chaleur, ils dégagent un peu de cyanogène. Chauffés au rouge sombre, ils se décomposent avec mise en liberté d'une nouvelle dose d'azote et deviennent insolubles dans l'eau et de plus en plus difficilement solubles dans les alcalis.

R. MARQUIS.

Sur le siliciure de zirconium $IrSi^2$ et le siliciure de titane $TiSi^2$; Otto HONIGSCHMIDT (*C. R.*, t. 143, p. 224 ; 23.7.1906). — Le siliciure de zirconium s'obtient soit en chauffant au Perrot un mélange de 120 gr. de fluosilicate de potassium, 15 gr. de fluorure double de Zr et K et 50 gr. d'Al métallique, soit au moyen de la méthode aluminothermique qui permet d'obtenir le siliciure de titane. Les produits obtenus sont purifiés par des traitements alternatifs à l'ac. HCl et à la potasse.

$ZrSi^2$ forme des petits cristaux gris de fer, à éclat métallique, en forme de petites colonnes rhombiques, avec prismes de $53^\circ, 30'$, terminées par un dôme longitudinal et un transversal, $D_{22} = 4.88$. Ce siliciure est inaltérable à l'air ; chauffé au rouge sur une lame de platine, il brûle avec éclat. Il brûle dans le fluor à une temp. peu élevée, dans le chlore au-dessus du rouge ; le brome et l'iode

l'attaquent à haute température. Les acides minéraux sont sans action, sauf HF. Les alcalis dissous à 100/0 sont sans action, mais la potasse fondue le décompose facilement. Le bisulfate de K est sans action.

Le siliciure de titane a été obtenu en allumant un mélange de 200 gr. Al en poudre, 250 gr. soufre, 180 gr. sable fin, 15 gr. acide titanique. Il forme des pyramides tétraгонаles, gris de fer, de dureté 4-5. $D_{22}=4.02$. Il s'oxyde difficilement, même à la flamme du Bunsen ou dans un courant d'oxygène. Il brûle dans le chlore au-dessous du rouge; il est très lentement attaqué au rouge par Br et I. Il est insol. dans les acides, sauf HF. Il se dissout lentement dans KOH à 100/0. La potasse fondue l'attaque au rouge. Le bisulfate de K ne l'attaque pas.

R. MARQUIS.

Sur les iodomercurates de magnésium et de manganèse; A. DUBOIN (*C. R.*, t. 142, p. 1338; 11.6.1906). — L'auteur a isolé les composés suivants: $MgI^2.2HgI^2.7H^2O$, $d=3.8$ à 0° ; $MgI^2.HgI^2.9H^2O$, $d=2.9$; $3MnI^2.5HgI^2.20H^2O$, $d=3.8$.

R. MARQUIS.

Sur l'isomorphisme de l'iodure mercurique avec les iodures de zinc et de cadmium; A. DUBOIN (*C. R.*, t. 143, p. 40; 2.7.1906). — L'auteur montre que l'iodure de mercure est susceptible de cristalliser en toutes proportions avec les iodures de Zn et Cd.

R. MARQUIS.

Sur les variations de la grandeur micellaire dans le colloïde hydrochloroferrique; G. MALFITANO (*C. R.*, t. 142, p. 1277; 5.6.1906).

Sur la pression osmotique dans le colloïde hydrochloroferrique; G. MALFITANO (*C. R.*, t. 142, p. 1418; 18.6.1906). — Nous transcrivons ici les conclusions de l'auteur. 1° La pression ou mieux la force d'expansion qui se manifeste dans les solutions concentrées de colloïde hydrochloroferrique séparées par une membrane semi-perméable du liquide intermicellaire, ne paraît pas liée à la mobilité des micelles; 2° cette force d'expansion apparaît limitée; 3° elle dépend de la quantité d'électrolyte retenue par les micelles et de celle qui se trouve libre dans le liquide intermicellaire.

R. MARQUIS.

Sur la conductibilité électrique du colloïde hydrochloro-ferrique ; G. MALFITANO (*C. R.*, t. 143, p. 172 ; 16.7.1906).

Influence des non-électrolytes sur la précipitation mutuelle des colloïdes de signe électrique opposé : J. LARGUIER des BANCELS (*C. R.*, t. 143, p. 174 ; 16.7.1906).

Recherches sur les aciers au cuivre ; Pierre BREUIL (*C. R.*, t. 142, p. 1421 ; 18.6.1906).

Sur la détermination des points de transformation de quelques aciers par la méthode de résistance électrique ; P. FOURNEL (*C. R.*, t. 143, p. 46 ; 2.7.1906). — La méthode employée par l'auteur lui a permis de déterminer les points de transformation A_1 et A_2 (Osmond) pour cinq échantillons d'acier. R. MARQUIS.

Sur la réduction du bioxyde de molybdène par le bore et sur la combinaison du bore avec le molybdène ; BINET du JASSONNEIX (*C. R.*, t. 143, p. 169 ; 16.7.1906). — La combinaison directe du bore et du molybdène peut se faire au four électrique en employant des creusets de magnésie pure. On obtient ainsi des fontes non carburées contenant jusqu'à 46 0/0 de bore, attaquables par l'acide azotique étendu et dans lesquelles on ne rencontre pas de combinaison cristallisée apparente.

Ces fontes sont d'autant plus dures et possèdent une densité d'autant plus faible que leur teneur en bore est plus élevée. Elles sont homogènes, à cassure fine, quelquefois conchoïdale. Le fluor les attaque à froid sans incandescence. Le chlore les attaque au dessous du rouge sombre. Les acides HF et HCl ne les attaquent pas, non plus que les solutions alcalines. L'acide sulfurique conc. les dissout à chaud. Les alcalis et les nitrates alcalins fondus les oxydent.

R. MARQUIS.

Combinaisons de l'ammoniac avec les chlorure, bromure et iodure aureux ; Fernand MEYER (*C. R.*, t. 143, p. 280 ; 30.7.1906). — I. L'ammoniac liquide transforme l'iodure aureux en un produit blanc, légèrement soluble dans l'excès d'ammoniac liquéfié. Cet iodure ammoniacal s'obtient aussi en traitant l'iodure aureux par l'ammoniac gazeux à une temp. très voisine de celle de sa liquéfaction. Il a pour formule $AuI.6NH^3$. Il est dissociable (tension. = 760 mm. à 28°) et perd 5 NH^3 à la temp. ord. en laissant le corps $AuI.NH^3$, poudre blanche que la chaleur décompose

en I, NH^3 et Au, l'eau en NH^4I et Au. — II. L'ammoniac liquéfié décompose le bromure aureux avec dépôt d'or. L'ammoniac gazeux le transforme, à 18° , en bromure ammoniacal $AuBr.2NH^3$, poudre blanche décomposée par l'eau et par la chaleur. — III. L'ammoniac liquéfié transforme le chlorure aureux en chlorure ammoniacal $AuCl.12NH^3$, lequel se dissocie peu à peu en laissant $AuCl.3NH^3$. Ce dernier est stable jusqu'à 180° et se décompose alors en or et chlorure d'ammonium. Il est décomposé par l'eau. Les acides étendus donnent des sels ammoniacaux et un ppté blanc caillebotte que l'eau pure décompose. L'eau régale le dissout. La potasse donne NH^3 et de l'or fulminant brun. L'ac. SO^4H^2 le dissout d'abord, puis il se ppté de l'or métallique.

R. MARQUIS.

Sur l'absorption de l'azote par les substances organiques, déterminées à distance sous l'influence des matières radioactives ; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. 143, p. 149 ; 16.7.1906). — La fixation de l'azote sur les matières organiques, sous l'influence du rayonnement de radium, a été observé de la façon suivante. L'échantillon de radium a été placé au fond d'un tube de verre fermé par un bout. Un peu au-dessus, à une distance de 15 mm. environ, sans contact avec le sel, a été disposée une feuille enroulée de papier buvard blanc exempt de cendres, pesant 1.424. Le tube a été ensuite scellé après qu'on eut jaugé son volume à la trompe, soit $29^{cc},1$. Ce tube, enveloppé de papier gris, a été conservé onze mois dans l'obscurité. Au bout de ce temps il a été ouvert et le gaz extrait. Ce gaz (17 cc.) contenait $1^{cc},5$ de CO^2 et $15^{cc},5$ N. Il avait donc disparu $7^{cc},6$ d'azote et 6 cc. d'oxygène.

L'échantillon de radium ne contenait ni sels ammoniacaux, ni sels oxygénés de l'azote.

Le papier était altéré et jauni à sa partie inférieure comme s'il avait subi un commencement de combustion, ce qui correspond à l'acide carbonique formé. Il avait, en outre, fixé $0^{gr},0067$ d'oxygène soit 4 millièmes environ de son poids. Dans cette expérience, une partie de l'azote a donc été fixée sur le papier, soit 6 millièmes de son poids. On voit que les matières radioactives se comportent, dans une certaine mesure, à la façon de l'effluve électrique pour déterminer la fixation de l'azote et celle de l'oxygène sur les composés organiques.

La fixation de chacun de ces deux éléments est déterminée d'ailleurs par des radiations inégalement pénétrantes.

En effet, la fixation de l'azote sur le papier est provoquée par

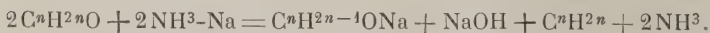
des radiations traversant l'air, mais non le verre; car le papier gris enveloppant le tube n'avait pas fixé d'azote.

Cependant les radiations traversant le verre avaient provoqué dans celui-ci des phénomènes de coloration dus à l'oxydation de traces de composés de manganèse, et cette action s'était étendue en traversant le papier, jusqu'au vase à précipité dans lequel reposait le tube.

La coloration violette ainsi produite dans le verre disparaît lorsqu'on le chauffe vers le rouge.

R. MARQUIS.

Sur la réduction des alcools primaires non saturés de la série grasse par les métaux ammoniums; E. CHABLAY (*C. R.*, t. 143, p. 123; 9.7.1906). — Les ammoniums alcalins réagissent sur les alcools non saturés en fournissant le carbure éthylénique correspondant, comme l'indique l'équation suivante :



Ainsi l'alcool allylique donne du propylène avec le rendement théorique. Le citronellol fournit, avec un faible rendement, un carbure qui est vraisemblablement le diméthyl-2-6-octène-2. Il bout à 168-169° sous 760 mm.; $d_0 = 0,789$; $d_{22,5} = 0,777$; $n_D = 1,4484$ à 22,6; R.M. = 48,27 (calculée: 47,73).

L'auteur a constaté que l'action du sodium sur l'alcool allylique fournit une certaine quantité de propylène.

R. MARQUIS.

De quelques réactions synthétiques de la pinacoline; Louis HENRY (*C. R.*, t. 143, p. 20; 2.7.1906). — La pinacoline, réagissant sur le bromure de magnésium-méthyle, fournit aisément le pentaméthyléthanol $(CH^3)^3 \equiv C-C(OH) = (CH^3)^2$.

Elle additionne l'acide cyanhydrique pour former le *nitrile méthyl-pseudobutylglycolique* $(CH^3)^3 \equiv C-C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{CH}^3$. Ce dernier est un

corps solide blanc qui paraît constitué par de petites aig. cristallines confuses. Il fond à 94° en tube capillaire. Il est insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool et l'éther, sol. dans la ligroïne (éb. 30-50°) bouillante, d'où il crist. en aiguilles. Il n'est pas altéré à chaud par HCl fumant. Le chlorure d'acétyle le transforme en *acétate* liquide, éb. à 228-230° sous 770 mm., $d_{20} = 0.9535$, $n = 1.43091$.

R. MARQUIS.

Sur les alcools secondaires de l'octane dichotomique $(\text{CH}_3)^2\text{-CH-(CH}_2\text{)}^4\text{-CH}_3$; Louis HENRY (*C. R.*, t. 143, p. 102; 9.7.1906). — Le déplacement de l'hydroxyle dans les chaînes carbonées normales n'influe que faiblement sur la volatilité des alcools secondaires correspondants. Il n'en est pas de même lorsque les deux extrémités de la chaîne carbonée ne sont pas identiques. L'auteur, ayant préparé les quatre alcools secondaires dérivés de l'isooctane $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$, a observé les points d'ébullition suivants : α : 153-154° ; β : 160-161° ; γ : 165-166° ; δ : 171-172°.

La différence entre les deux alcools extrêmes est ici de 18° environ.

L'alcool α : $(\text{CH}_3)^2\text{-CH-CH(OH)-C}^4\text{H}_9$, s'isomérise par l'intermédiaire de ses éthers haloïdes et se transforme en alcool tertiaire $(\text{CH}_3)^2\text{.C(OH)-C}^5\text{H}_{11}$. Or celui-ci bout à 162°, c'est-à-dire 8° plus bas que l'alcool secondaire.

L'auteur a trouvé, à ce propos, que les rapports de volatilité des alcools secondaires $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{CH-CH(OH)-C}^n\text{H}^{2n+1} \end{matrix}$ et des alcools tertiaires isomères $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{C(OH)-CH}_2\text{-C}^n\text{H}^{2n+1} \end{matrix}$ se modifient à mesure que le nombre des atomes de carbone augmente. On le voit dans le tableau suivant.

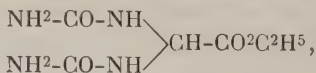
Alcools en C ⁵ ..	Secondaire.	Eb. 102°	Différence + 10°
	Tertiaire...	Eb. 112°	
Alcools en C ⁶ ..	Secondaire.	Eb. 122°	Différence + 6°
	Tertiaire...	Eb. 128°	
Alcools en C ⁷ ..	Secondaire.	Eb. 141-142°	Différence 0°
	Tertiaire...	Eb. 141-132°	
Alcools en C ⁸ ..	Secondaire.	Eb. 162°	Différence — 8°
	Tertiaire...	Eb. 154°	

R. MARQUIS.

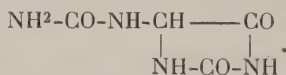
Action de l'uréthane et de l'urée sur le glyoxylate d'éthyle. Nouvelle synthèse de l'allantoïne ; L. J. SIMON et CHAVANNE (*C. R.*, t. 143, p. 51 ; 2.7.1906). — I. Le glyoxylate d'éthyle se condense avec l'uréthane sous l'influence de HCl pour former l'éther diuréthaneglyoxylique $\begin{matrix} \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5\text{-NH} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5\text{-NH} \end{matrix} > \text{CH-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$. Ce dernier crist. en prismes incol., f. à 143°, sol. dans l'alcool, l'ac. acétique, le chloroforme, l'eau bouillante. L'ammoniaque le transforme en amide f. à 190°. La potasse le saponifie. L'acide corres-

dondant crist. dans l'eau bouillante en aig. soyeuses contenant 2 Aq., f. à 159-160°; l'acide sec f. à 165°. C'est un acide énergique qui rougit l'hélianthine et peut être titré alcalimétriquement au moyen de la phtaléine.

II. Avec l'urée, le glyoxylate d'éthyle se condense, toujours au moyen de HCl, pour former l'*allantoate d'éthyle*



corps blanc microcristallin, se décomposant vers 100°. L'action de KOH ou de NH³ transforme cet éther en allantoiné



L'eau bouillante le dissout sans l'altérer, mais l'eau acidulée le décompose en régénérant le glyoxylate d'éthyle. R. MARQUIS.

Sur les acides diméthyl et diéthylamido-benzoylbenzoïques dibromés et leurs dérivés ; E. SÉVERIN (*C. R.*, t. 142, p. 1274; 5.6.1906). — *Acide diméthylamino-benzoylbenzoïque dibromé*

$\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2 \begin{array}{l} \text{CO-C}^6\text{H}^4.\text{N}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$. On le prépare en condensant l'anhy-

dride dibromophtalique (dérivé de l'acide dibromé de Guareschi, 1.2.3.6) avec la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium. Il crist. en paillettes jaune citron f. à 249°. Son *anhydride mixte acétique* fond à 195°. Son *éther méthylique* fond à 180°. Son *éther éthylique* fond à 173°. Son *dérivé nitrosé*

$\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2 \begin{array}{l} \text{CO-C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{NO} \end{array} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ fond à 165°. — *Acide diméthylami-*

nobenzylbenzoïque dibromé. Il s'obtient par réduction du précédent, f. à 253°. — *Diméthylaminoanthraquinone dibromée*. Elle s'obtient en chauffant l'acide précédent avec SO⁴H² conc. Elle crist. en aig. rouge bronzé f. à 218°. — *Acide diéthylaminobenzoylbenzoïque dibromé*. Il fond à 221°; l'anhydride mixte acétique f. à 159°; l'éther méthylique f. à 186°.

R. MARQUIS.

BIBLIOGRAPHIE

Etudes chimiques sur la végétation par J. RAULIN. 2^e édition ;
1 vol. 216 pages avec 1 planche hors texte. Masson, 1906.

Les études chimiques sur la végétation, mémoire que Raubin présenta comme thèse de Doctorat ès-sciences en 1870, avaient été publiées dans les Annales des sciences naturelles et les exemplaires tirés à part étant épuisés depuis longtemps, beaucoup de laboratoires restaient privés de cet ouvrage dont la connaissance est indispensable à tous ceux qu'intéresse la chimie biologique. La rédaction des Annales de l'Institut Pasteur vient de combler heureusement cette lacune en faisant réimprimer en son texte original cet excellent travail qui, vieux de plus de trente ans, a conservé intacte sa valeur des premiers jours.

L'ouvrage est divisé en deux parties : la première est une revue historique et critique des méthodes dont dispose le chimiste pour surprendre qualitativement les besoins des végétaux et suivre chez eux les transformations des éléments empruntés à l'air et au sol. A travers la centaine de pages de cette première partie où sont discutés tour à tour les travaux de Thénard, de Liebig, de Dumas, de Boussingault, de Dehérain, de G. Ville, etc. etc., le lecteur assiste à l'intéressante évolution de la théorie des engrais.

La seconde partie est toute entière consacrée à l'étude du développement dans un milieu artificiel d'un végétal microscopique, l'*aspergillus niger*. Après de longs tâtonnements qui n'exigèrent pas moins de dix années de patient labeur, Raulin arriva à constituer un liquide tellement approprié à la culture de l'*aspergillus* que ce champignon s'y développe en donnant des récoltes de poids constant et de beaucoup supérieur à celui des cultures sur le plus favorable des milieux naturels. En faisant varier qualitativement et quantitativement chacun des éléments de son milieu, puis en comparant les poids des récoltes pour chaque expérience, Raulin parvint à mesurer numériquement la valeur alimentaire de chacun d'eux.

Cet méthode a amené Raulin à formuler des conclusions aussi inattendues qu'intéressantes et son beau travail constitue, aujour-

d'hui encore, l'un des plus solides documents de la chimie biologique. Les chercheurs, chimistes, agronomes ou physiologistes y trouveront à la fois une œuvre et un enseignement.

A. LANZENBERG.

Manuel de manipulations d'électrochimie, par **Ch. MARIE**, docteur ès-sciences, chargé de l'enseignement physico-chimique et électrochimique à l'Institut de chimie appliquée; préface de **M. H. MOISSAN**, membre de l'Institut; données numériques par **G. NOEL**. 1 vol. in-8° de 166 pages, avec 57 figures. Broché: 8 fr.; cartonné: 9 fr. 50. H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI°.

Le manuel de *Manipulations d'Électrochimie* de M. Charles Marie est divisé en deux parties.

La première comprend les définitions et les lois générales, la description des appareils de mesure, des cuves à électrolyse, des électrodes et des diaphragmes.

La seconde partie traite d'abord des mesures électriques et ensuite des manipulations électrochimiques en chimie minérale et en chimie organique. C'est la partie importante de l'ouvrage.

Le choix des manipulations permet aux élèves de se rendre un compte exact de l'importance et de la fécondité des méthodes électrochimiques.

Toutes ces expériences ont été répétées un grand nombre de fois: elles sont simples et pratiques. Enfin, une série de tables numériques permet le calcul rapide des différents problèmes que soulèvent ces manipulations.

Nous estimons, dit M. Moissan dans sa préface, que ce livre rendra de réels services, non seulement aux élèves de l'Institut de Chimie appliquée pour lesquels il a été écrit, mais encore à tous ceux qu'attirent ces nouvelles applications de l'électrochimie et qui ne se contentent pas de notions vagues, mais qui veulent tirer de l'expérience tout ce que cette dernière peut donner.

Cet ouvrage sera d'autant plus utile qu'il est publié au moment où l'électrochimie prend un développement industriel de plus en plus grand, bien que l'on ne doive pas la considérer comme une panacée universelle, capable de résoudre toutes les questions.

Ce livre aidera donc à l'enseignement de l'électrochimie d'une façon véritablement utile.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 183. — Etude de quelques siliciures de cuivre industriels ;
par M. Em. VIGOUROUX.

Dans une communication parue aux *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* (27 novembre 1905), M. P. Lebeau publie, que l'analyse complète qu'il a faite d'un siliciure de cuivre industriel à 50 0/0 de silicium, l'a conduit à des résultats intéressants, susceptibles de modifier nos connaissances actuelles sur le siliciure de cuivre et, après avoir exposé son mode opératoire, il termine en disant qu'il résulte de ces dosages que : « contrairement à ce qui est généralement admis, la limite de combinaison de cuivre et du silicium n'atteint pas SiCu^2 mais serait voisine de SiCu^4 et correspondrait à environ 10 0/0 de silicium combiné ».

Nous croyons plus conforme à la vérité de dire : « contrairement à l'affirmation précédente, la limite de combinaison de cuivre et du silicium est bien considérée comme correspondant à la formule SiCu^4 (et non SiCu^2) par les chimistes au courant de la question des siliciures ».

En 1896, l'auteur du présent mémoire, après une série de recherches délicates sur la composition des siliciures définis, était amené à adopter la formule SiCu^2 pour la composition du siliciure de cuivre.

Vers la même époque, de Chalmot signalait l'existence d'un composé Si^2Cu^2 , mais peu après, il estimait que ce corps était en réalité un mélange de SiCu^2 et de silicium libre. Il constatait, en outre, que le siliciure SiCu^2 devait être facilement dissociable, car le silicium libre se rencontrait dans des cuivres siliciés à 13 ou 14 0/0 de silicium total.

Plus tard M. P. Lebeau s'intéressait à l'étude de ces questions et, dans l'exposé de ses travaux, il parle d'un siliciure de cuivre qu'il désigne pour la formule SiCu^2 ; il réussit même « à le dis-

societ ou à lui faire céder son silicium à d'autres métaux, tels que le fer, le cobalt etc. »

Certaines particularités, observées sur ces composés, nous avaient amené, dès 1901, à réaliser une série d'expériences susceptibles de faire connaître la limite de siliciuration du cuivre. Le principe consistait à traiter le métal soit par le chlorure de silicium soit par le silicium libre en excès tel que l'on pût en retrouver dans les culots refroidis. En dépouillant ces derniers par la soude en solution de l'excès de leur métalloïde non entré en réaction, on tombait sur des corps ne renfermant plus que du silicium combiné. A la suite de ces recherches, nous formulons la proposition suivante : « la quantité maxima de silicium susceptible de rester combinée avec le cuivre, en présence d'un excès de ce métalloïde, est voisine de 10 0/0 » ; chiffre qui correspond à la formule SiCu^4 . Ce résultat était publié dans les procès-verbaux des séances de la *Société des sciences physiques de Bordeaux* (18 juillet 1901) et il serait facile de prouver que M. P. Lebeau ne l'ignorait pas.

Nous exposerons aujourd'hui les résultats non d'une analyse complète, mais d'un premier examen que nous avons effectué sur certains cuprosiliciums industriels dits à 20, à 15 et à 10 0/0 et que nous désignerons respectivement par siliciure I, siliciure II, siliciure III.

Nous attaquons, par l'eau régale, 200 milligr. environ du premier ; nous insolubilisons puis reprenons par l'acide chlorhydrique afin de séparer la silice. Comme elle ne nous paraît pas suffisamment blanche, nous la calcinons avec du carbonate alcalin, nous acidulons le résultat de la calcination par le liquide précédent, que nous évaporons ensuite jusqu'à nouvelle insolubilisation de la silice, et nous pesons le récipient de platine contenant cette dernière avant et après sa vérification par l'acide fluorhydrique. Le cuivre, contenu dans les liqueurs chlorhydriques réunies, est transformé en sulfate et dosé par électrolyse. Nous opérons de même sur le second et le troisième échantillon.

Résultats :

	Silic ure I.		Siliciure II.		Siliciure III.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
Cuivre 0/0	80.26	79.87	79.91	80.28	79.15	79.72
Silicium »	14.68	15.31	13.28	13.34	10.00	10.22
	94.94	95.18	93.19	93.62	89.15	89.94

Constituants. — Nous avons concassé 100 gr. de siliciure I et les avons attaqués par l'acide azotique chaud, étendu de trois fois son volume d'eau. L'action s'est manifestée assez vive et, au bout d'une demi-heure, le contenu de la capsule était pris en gelée ; elle a été délayée dans l'eau, puis décantée dans un grand flacon. Le résidu qui avait échappé à cette première attaque, a été repris par le même liquide acide et ainsi de suite ; après plusieurs opérations successives, la totalité du cuprosilicium avait disparu du récipient. Le flacon contenait un magma gélatineux dans lequel brillaient de petits cristaux à éclat métallique. On l'a filtré et le résidu desséché, resté sur le filtre, a été épuisé par le même acide azotique triplé d'eau. Toutes les solutions azotiques, convenablement évaporées en présence de l'acide chlorhydrique jusqu'à forte dessiccation, reprises par ce même acide dilué puis filtrées, ont été débarrassées ainsi de leur silice ; tous les résidus secs renfermant la silice insolubilisée ont été, de même, réunis.

Les liqueurs cupriques, exemptes de silice, ont été soumises à l'analyse. Nous y avons trouvé, outre le cuivre en grande quantité, du fer en proportions dosables et du calcium à l'état de traces.

Le résidu total, chargé de silice, pesait 30 gr. environ. Nous l'avons rapidement lavé dans beaucoup d'eau aiguisée d'acide fluorhydrique, pour dissoudre cette dernière, et il nous est resté un second résidu cristallin, métallique, dont nous avons fait deux parts. La première a été traitée, à mort, par l'acide fluorhydrique concentré, liquide capable d'attaquer la plupart des siliciures ; la filtration effectuée, l'entonnoir retenait un corps que l'analyse a révélé être du silicium libre ; à travers le filtre, il est passé des fluorures qui, après avoir été transformés en sulfate, ont décelé la présence de beaucoup de fer et d'un peu de manganèse. La deuxième part a été projetée dans le bromoforme : le silicium est remonté à la partie supérieure ; les siliciures tombés au fond, ont été successivement traités à chaud par la potasse à 1 0/0, par l'acide azotique triplé d'eau, puis lavés rapidement à l'eau aiguisée d'acide fluorhydrique. Nous avons ainsi isolé de très beaux cristaux que nous avons analysés. A cet effet, un premier prélèvement, soit α , a été traité en vue du dosage du siliciure de fer et, dans ce but, attaqué par les carbonates alcalins en fusion qui ont pris une teinte verte très prononcée, indice de la présence du manganèse dans les produits d'attaque ; aussi, dans un second prélèvement, soit β , avons-nous déterminé, en outre, la proportion de manganèse.

Résultats :

	α.	β.
Silicium 0/0.....	49.45	49.80
Fer 0/0.....	48.00	47.08
Manganèse 0/0.....	»	2.65
	97.45	99.53

Calculé pour Si^2Fe .		Calculé pour Si^2Mn .	
Si.....	50.00	Si.....	50.49
Fe.....	50.00	Mn.....	49.51
	100.00		100.00

La même marche suivie pour le traitement des deux autres siliciures de cuivre a fourni, pour le siliciure II, une liqueur cuprique contenant encore du fer en quantité dosable et du calcium à l'état de traces; le résidu renfermant la silice, après avoir été lavé à l'eau fluorhydrique, laissait tomber au fond du bromoforme, des cristaux constitués encore par le siliciure de fer Si^2Fe . Le cuprosilicium III qui contenait, de même, dans sa liqueur cuprique, un peu de fer et des traces très faibles de calcium, fournissait un résidu constitué par une poussière altérée, dans laquelle l'analyse décelait poids égaux de silicium et de fer, c'est-à-dire des proportions telles que l'on ait Si^2Fe . Enfin des échantillons d'autre provenances contenaient, dans leurs eaux cupriques, outre le fer et le calcium, des quantités variables d'aluminium.

Conclusions. — 1° Nous établissons une méthode d'attaque (1), d'analyse et d'étude des siliciures de cuivre industriels, à teneurs allant jusqu'à 20 0/0, teneurs fréquentes dans le commerce; 2° nous faisons connaître la nature de certains de leur constituants : silicium libre, siliciure de fer Si^2Fe et encore siliciure de manganèse Si^2Mn ; nous avons séparé le silicium d'avec ces derniers; 3° nous indiquons d'autres substances que dissolvent les eaux azotiques d'attaque, en même temps que le cuivre : fer, calcium et parfois aluminium, éléments qui vraisemblablement existent dans ces produits industriels soit à l'état de siliciures soit à l'état de silicoaluminures; 4° nous rendons apparent que les cuprosiliciums industriels ne se prêtent guère à la recherche de la formule du siliciure de cuivre, même lorsqu'ils ne présentent que

(1) Nous préférons actuellement attaquer par une grande quantité d'eau azotique ne renfermant pas plus de 5 0/0 d'acide azotique; dans ces conditions, la majeure partie de la silice, qui se prenait en gelée, reste en solution, et la séparation de cette silice d'avec le résidu inattaquable devient plus facile.

des teneurs ne dépassant pas 20 0/0, en raison de la présence d'autres siliciures susceptibles d'être attaqués en même temps, et partant de fournir de la silice. Cette dernière pourrait être considérée comme due à l'action de l'agent d'attaque sur le prétendu siliciure de cuivre, ce qui aurait pour effet, de faire attribuer à ce corps une proportion de silicium combiné trop grande et cela surtout, si l'alliage fondu avait subi un refroidissement brusque. Aussi avons-nous étudié comment variait la siliciuration du cuivre en expérimentant sur des alliages provenant de silicium et de cuivre aussi purs que possible. Les résultats des recherches poursuivies dans ce but sont exposés dans la suite.

N° 184. — Sur un composé défini de cuivre et de silicium;
par M. Em. VIGOUROUX

En décembre 1905 (*Bulletin de la société des Sciences physiques de Bordeaux*) nous avons publié, que les résultats de nos recherches sur la limite de siliciuration du cuivre nous avaient amené à la constatation de l'existence du composé SiCu^4 , dont nous avons fait connaître un mode de préparation et les principales propriétés (Voir aussi *Comptes-Rendus*, 2 janvier 1906.)

Dès 1901 (voir le même bulletin) nous avons, en effet, préparé un certain nombre d'échantillons de siliciure en utilisant, comme matières premières, du cuivre électrolytique et du silicium cristallisé, obtenu par réduction, au moyen de l'aluminium, du fluorure double de silicium et de potassium. Lorsque la teneur des alliages était supérieure à 10 0/0, le silicium qu'on y trouvait en plus, n'y existait qu'à l'état libre, de sorte qu'en le faisant disparaître en le traitant par une solution de soude ou de potasse, on tombait toujours sur un résidu contenant une moyenne de 10 0/0 de silicium combiné. Voici, en effet, les chiffres obtenus par l'analyse de l'un d'entre eux, effectuée en l'attaquant par l'eau régale et en dosant le cuivre par électrolyse.

	I.	II.
Cuivre 0/0.....	89.60	88.47
Silicium 0/0.....	9.20	10.00
Impureté 0/0.....	»	»
	98.80	98.47

L'impureté, analysée à part, renfermait du fer et des essais effectués dans la suite, nous ont convaincu que ce métal était apporté par la variété de silicium utilisée. Nous montrerons comment nous

le dépouillons complètement de traces de fer et des autres impuretés susceptibles de le souiller.

Avec ce silicium et du cuivre très pur, nous préparons un certain nombre d'alliages plus ou moins chargés de silicium libre. Nous l'éluinons, comme d'habitude, par leur ébullition dans une solution de potasse à 5 0/0 et nous obtenons des résidus absolument exempts de fer, renfermant toujours une moyenne de 10 0/0 de silicium combiné et ne présentant généralement que des formes conchoïdales surtout lorsque les culots qui leur ont donné naissance sont fortement chargés de ce métalloïde. Nous sommes arrivés, à réaliser un siliciure de cuivre à forme cristalline moins confuse, en prenant : silicium : 10 parties ; cuivre : 90 parties ; total : 100 parties, auxquelles nous ajoutons 7 à 8 parties du métalloïde libre. Nous mélangeons ces deux substances, les plaçons dans une nacelle en porcelaine revêtue intérieurement de silice et les fondons dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène. Le culot formé est très cassant, fragile même, d'aspect blanchâtre, mais il ne tarde pas à se nuancer de rouge. Nous y trouvons 4.32 0/0 de silicium libre, que nous détruisons par une solution chaude de soude étendue à 5 0/0. Nous lavons le résidu successivement à l'eau, à l'alcool, à l'éther et le séchons dans l'hydrogène, après avoir enlevé, par lavage rapide à l'acide fluorhydrique étendu, le peu de silice qui le souille parfois. Ce corps répond à la formule Cu^4Si qui est celle du *siliciure cuivreux*.

Propriétés. — Ce composé se manifeste avec les propriétés d'un véritable alliage : il est dur, cassant, se laisse piler aisément. Sa couleur est blanche, mais il se ternit rapidement et passe successivement du jaune pâle au rouge brique. En le refondant dans l'hydrogène, nous avons pu obtenir un petit culot franchement blanc d'argent, très brillant, que sillonnent de nombreuses stries cristallines, parfaitement discernables à l'œil nu. Sa densité, prise à zéro, est voisine de 7.48 ; celle du corps fondu cristallisé est très voisine de 7.58 (Les chiffres fournis par le premier échantillon sont 7.47 pour une première détermination et 7.49 pour une seconde ; moyenne : 7.48. Ceux donnés par le corps fondu sont respectivement 7.57 et 7.59 ; moyenne : 7.58. Mais nous avons remarqué que ces corps, le premier surtout, en contact avec l'eau du flacon à densité, continuaient à dégager du gaz longtemps après qu'on y avait fait le vide. Ce gaz était de l'hydrogène vraisemblablement dû à la décomposition de l'eau par le siliciure).

Le chlore attaque ce corps facilement avant le rouge ; c'est cette

propriété que nous avons utilisée, à l'origine, pour en effectuer le dosage.

L'acide chlorhydrique étendu, froid, agit à peine ; lorsqu'il est concentré, son action est un peu plus sensible, surtout à chaud. L'acide fluorhydrique étendu ou concentré ne produit, de même, qu'un effet très faible. L'acide sulfurique l'attaque difficilement lorsqu'il est étendu à froid ; lorsqu'on l'utilise à l'état concentré et chaud, il se colore assez facilement en bleu en formant de la silice. Ces trois acides n'agissant pas ou plutôt n'agissant que très peu sur le siliciure cuivreux, lui font prendre une couleur rouge assez prononcée. L'acide azotique étendu, même en solution à 10/0, l'attaque facilement et complètement, surtout à une douce chaleur. La silice reste partie dissoute, partie en suspension, de sorte qu'il devient assez facile de séparer, par décantation, les fragments attaqués d'avec les résidus métalliques. L'acide concentré fournit le même résultat avec dégagement de vapeurs rutilantes et dépôt de silice. *L'acide azotique, surtout en solution très étendue, doit être considéré comme étant le dissolvant par excellence du siliciure cuivreux.*

L'eau régale froide agit dès la température ordinaire ; à chaud, elle se comporte avec plus d'énergie, mais l'apparition de nombreux petits grains de silice qui se déposent sur la partie de l'alliage non encore entamée, entrave considérablement l'action ultérieure et en ralentit la dissolution. Le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique le détruit en totalité et, de plus, la silice est perdue.

Les solutions alcalines n'ont qu'une action très faible, même à chaud ; toutefois nous avons remarqué que déjà, par une ébullition prolongée dans une solution de soude ne dépassant pas 50/0, le siliciure s'altère un peu, des grains se recouvrant d'une substance gris sale.

Analyse. — Dès le début, nous appliquions notre méthode générale, qui consiste à attaquer les siliciures par le chlore sec dans un tube horizontal en verre ; les chlorures formés viennent se condenser partie dans le tube, partie dans de l'alcool contenu dans des flacons barboteurs lui faisant suite. En entraînant le tout dans une capsule, par un lavage à l'alcool, évaporant le magma au bain-marie, après addition de beaucoup d'eau, nous arrivions, comme dans le cas des autres siliciures, à doser facilement celui qui nous occupe, mais nous ne pouvions pas faire le départ du silicium libre et du silicium combiné. Aussi avons-nous utilisé dans la suite l'eau régale, qui a permis d'effectuer une détermination séparée du sili-

cium libre et de celui qui était en combinaison. Mais les attaques présentaient l'inconvénient d'être très longues et très pénibles. A ces deux agents nous préférons, dans le cas du siliciure de cuivre, l'acide azotique étendu, agissant en solution ne dépassant pas 5 0/0 et à une douce chaleur. Lorsque l'alliage a été complètement épuisé par ce liquide, nous évaporons la liqueur, insolubilisons en présence de l'acide chlorhydrique et, dans le résidu, après reprise par ce dernier acide, se trouvent, avec la silice, le silicium et certains siliciures que l'on peut séparer à l'aide de l'acide fluorhydrique. Le cuivre amené à l'état de sulfate est dosé par électrolyse.

Résultats :

	Formule pour Cu^4Si .	Siliciure isolé par la potasse.	
		I.	II.
Cuivre 0/0.....	89.96	89.35	89.69
Silicium 0/0.....	10.04	9.50	9.45
	100.00	98.85	99.05

On ne trouvait ni fer, ni silicium libre, soit dans les eaux d'attaque, soit dans le résidu.

Conclusions. — 1° Nous avons confirmé les résultats de nos recherches antérieures, à savoir que, dans les *siliciures de cuivre purs*, la teneur maxima de silicium combiné est très voisine de 100/0; le surplus du silicium s'y trouve à l'état libre; 2° nous avons isolé le siliciure cuivreux, correspondant à cette teneur maxima; 3° nous avons déterminé ses principales propriétés; 4° depuis ces recherches, nous avons préparé d'autres échantillons de siliciure cuivreux encore plus voisins de la formule théorique.

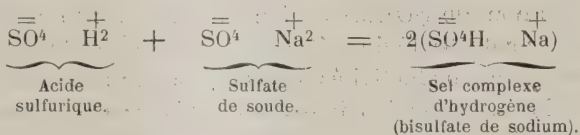
N° 185. — Conductibilités des mélanges d'acide sulfurique avec les sulfates (1); formation de sels complexes d'hydrogène; par M. HOLLARD.

L'acide sulfurique, en solution pas trop concentrée, est fortement dissocié en ions $\text{SO}_4^{=}$ et H^+ et a une conductivité très supé-

(1) Les conductibilités des mélanges de SO_4H^2 avec SO_4Na^2 ainsi qu'avec SO_4Cu ont été présentées, par nous, comme Thèse de physique en 1905. Les conductibilités des mélanges de SO_4H^2 avec SO_4Mg et SO_4Zn ont été présentées à la séance de la Société chimique du 11 mai 1906. Nous donnons ces indications pour prendre date.

rière aux conductivités des sels neutres (par exemple des sulfates) qui, à concentration égale, sont beaucoup moins dissociés que l'acide sulfurique. Ajoutons à cette solution d'acide sulfurique un sulfate quelconque, par exemple du sulfate de soude, c'est-à-dire des ions $\text{SO}_4^{=}$ et Na^+ ; la conductivité, qui est proportionnelle au nombre des ions contenus dans l'unité de volume, doit augmenter. Ici elle diminue malgré l'apport de nouveaux ions. Il faut donc qu'il y ait eu une disparition considérable d'ions (1).

Ce ne sont pas les ions $\text{SO}_4^{=}$ qui ont diminué, puisque nous en avons ajouté sous forme de sulfate; ce sont donc les ions H^+ qui ont en partie disparu pour entrer dans une combinaison complexe SO_4^-H , comme l'indique la réaction suivante, où nous avons mis les ions en évidence :



Avec des solutions suffisamment étendues d'acide sulfurique, le complexe SO_4^-H se dissocie en ions $\text{SO}_4^{=}$ et H^+ , c'est-à-dire qu'il redonne les ions de l'acide sulfurique, et cette dissociation est d'autant plus forte que l'acide sulfurique est plus étendu. Si bien que pour des dilutions suffisantes d'acide sulfurique, l'addition de sulfate de soude ne diminue plus la conductibilité, mais elle l'augmente.

On se rend très bien compte du rôle du sulfate de soude par l'examen des courbes d'iso-conductivité des mélanges, en toutes proportions et en toutes concentrations, des solutions de sulfate de soude et d'acide sulfurique (voir *fig. 1*).

En abscisses sont portées les concentrations (nombres de grammes

(1) On ne peut invoquer ici l'hypothèse d'après laquelle (voir Hollard, *Théorie des ions et électrolyse*, p. 141) l'addition de soude provoquerait un change-

ment d'équilibre entre les ions $\text{SO}_4^{=}$ et H^+ de l'acide sulfurique et la partie non dissociée de cet acide, parce que ce genre de changement d'équilibre ne se produit d'une façon appréciable que par l'addition à un acide faible, c'est-à-dire peu dissocié (par exemple l'acide acétique) d'un sel de cet acide faible (l'acétate de soude par exemple). Ici nous avons affaire à l'acide sulfurique qui est un acide fort.

par 100 cc. de solution) du sulfate et en ordonnées les concentrations de l'acide sulfurique.

Considérons un point quelconque d'une des courbes de la *fig. 1*, par exemple celui qui correspond à 6 gr. de SO^4H^2 et 2 grammes de SO^4Na^2 occupant le volume de 100 cc.; la conductivité est 0,2197. Ajoutons du sulfate de soude; la conductivité diminue, malgré l'apport des ions Na^+ ; la diminution des ions H^+ est donc considérable. Pour maintenir constante la conductivité, nous sommes obligés d'ajouter des ions H^+ , c'est-à-dire de l'acide sulfurique. C'est ce qu'indique la courbe montante correspondant à la conductivité 0,2197.

Si nous considérons maintenant le mélange avec une concentration de SO^4H^2 très faible (2 0/0 par exemple), l'addition de SO^4Na^2 ne diminue plus la conductivité; elle l'augmente, mais légèrement. Cette addition de SO^4Na^2 a bien fait disparaître des ions H^+ , puisque la conductivité du mélange est inférieure (et non pas égale) à la somme des conductivités des composants; mais cette disparition est beaucoup moins importante qu'avec des concentrations fortes de SO^4H^2 par suite de la dissociation—due à la dilution—des ions SO^4H en ions SO^4 et H^+ .

Enfin considérons la zone intermédiaire, comprise entre les solutions concentrées et les solutions étendues de SO^4H^2 , nous trouvons, pour 3 0/0 de SO^4H^2 , une horizontale, comme courbe d'iso-conductivité; c'est-à-dire que la *conductivité reste constante quelle que soit la quantité de sulfate de soude ajoutée*. Il faut donc admettre que pour 3 0/0 de SO^4H^2 , les additions de SO^4Na^2 font disparaître autant d'ions H^+ qu'elles apportent d'ions Na^+ .

Tout ce que nous venons de dire sur le mélange de sulfate de soude et d'acide sulfurique s'applique au mélange avec l'acide sulfurique des sulfates de *magnésie*, de *zinc* et de *cuiivre*. Pour tous ces mélanges, nous avons dressé, comme avec le sulfate de soude, des courbes d'iso-conductivités (*fig. 2, 3 et 4*). Ces courbes ont exactement la même allure que pour le sulfate de soude. L'analogie est même si profonde que :

Pour tous ces mélanges la courbe d'iso-conductivité correspondant à 3 0/0 de SO^4H^2 est une horizontale. C'est une preuve de plus que ce n'est pas la nature du sulfate ajouté qui conditionne l'allure des courbes, mais c'est seulement la proportion des ions com-

plexes d'hydrogène SOH^4 . Il n'y a donc pas eu formation de complexes de sodium, de magnésium, de zinc, ou de cuivre, mais bien formation de complexes d'hydrogène.

Un seul sulfate, le sulfate d'ammoniaque, donne des courbes d'allures différentes; la courbe horizontale se trouve située, avec ce sel, à 8 0/0 de SO^4H^2 (Voir fig. 5).

Mélanges de sulfate de soude et d'acide sulfurique. — Les résistivités sont exprimées en ohm-centimètres internationaux, la température moyenne à laquelle ont été effectuées les mesures est de $16^\circ,8$.

En gr. p. 100 cm^3 .		Résistivités.	Conductivités.	Températures.
SO^4H^2 .	SO^4Na^2 .	$\frac{1}{Z}$	Z	
1	0	22,141	0,0452	17°
3	0	8,027	0,1245	$16,9$
5	0	4,988	0,2005	$16,8$
7	0	3,668	0,2726	$16,8$
9	0	2,891	0,3459	$17,2$
11	0	2,501	0,3998	$17,2$
13	0	2,179	0,4589	$17,1$
15	0	1,971	0,5073	$17,0$
17	0	1,818	0,5500	17
19	0	1,698	0,5889	17
0	2	50,547	0,0198	$16,6$
2	2	12,545	0,0797	$16,7$
4	2	6,764	0,1478	$16,7$
6	2	4,550	0,2197	$16,6$
8	2	3,521	0,2840	$16,6$
10	2	2,889	0,3461	$16,6$
12	2	2,494	0,4177	$16,6$
14	2	2,194	0,4557	$16,6$
16	2	2,001	0,4997	$16,6$
18	2	1,868	0,5353	$16,6$
0	4	29,418	0,0340	$16,5$
2	4	12,150	0,0823	$16,6$
4	3,93	6,874	0,1454	$16,6$
6	3,93	4,814	0,2077	$16,7$
8	4	3,701	0,2702	$16,8$
10	4	3,064	0,3264	$16,7$
12	4	2,617	0,3821	$16,9$
14	4	2,307	0,4334	$16,8$
16	4	2,104	0,4753	$16,8$
18	4	1,930	0,5181	$17,3$

En gr. p. 100 cm ³ .		Résistivités.	Conductivités.	Températures.
SO ⁴ H ² .	SO ⁴ Na ² .	$\frac{1}{\chi}$	χ	
0	6	21,293	0,0470	17,2
2	6	11,038	0,0906	17,2
4	5,9	6,999	0,1428	16,9
6	5,9	4,814	0,2077	16,9
8	5,9	3,746	0,2669	17
10	5,9	3,057	0,3271	17,2
12	6	2,752	0,3633	17
14	6	2,415	0,4141	17
16	6	2,190	0,4566	17
18	5,9	2,054	0,4868	17
0	7,87	17,412	0,0574	16,6
2	7,87	10,381	0,0963	16,6
4	7,87	7,013	0,1426	16,7
6	7,87	5,127	0,1950	16,8
8	7,87	4,026	0,2484	17,2
10	7,87	3,321	0,3011	17,2

Mélanges de sulfate de magnésie et d'acide sulfurique. — Les résistivités sont exprimées en ohm-centimètres internationaux, et la température moyenne à laquelle ont été effectuées les mesures est de 16°,8.

En gr. p. 100 cm ³ .		Résistivités.	Conductivités.	Températures.
SO ⁴ H ² .	SO ⁴ Mg.	$\frac{1}{\chi}$	χ	
1,07	0	18,853	0,0530	17° 1
2,14	0	10,892	0,0918	16,8
4,29	0	5,723	0,1747	16,8
6,43	0	3,982	0,2511	16,8
8,57	0	3,092	0,3234	16,2
10,71	0	2,568	0,3894	16,2
12,86	0	2,238	0,4468	16,1
17,00	0	1,979	0,5053	17
17,14	0	1,803	0,5546	17
19,28	0	1,678	0,5959	17,2
0	2	70,693	0,0141	16° 4
1,07	2	20,238	0,0494	17
2,14	2	11,614	0,0861	16,4
4,29	2	6,348	0,1575	16,6
6,43	2	4,305	0,2323	16,7
8,57	2	3,318	0,3014	16,9
10,71	2	2,777	0,3601	16,3

En gr. p. 100 cm ³ .		Résistivités.	Conductivités.	Températures.
SO ⁴ H ² .	SO ⁴ Mg.	$\frac{1}{\chi}$	χ	
12,86	2	2,380	0,4202	16,4
17,00	2	2,131	0,4693	16,6
17,14	2	1,955	0,5115	16,8
19,28	2	1,814	0,5513	16,9
0	4	42,370	0,0236	16,5
1,07	4	18,390	0,0543	16,9
2,14	4	11,328	0,0883	17
4,29	4	6,744	0,1483	16,7
6,43	4	4,600	0,2174	16,8
8,57	4	3,567	0,2803	17
10,71	4	2,969	0,3368	17
12,86	4	2,557	0,3911	17,1
17,00	4	2,318	0,4314	16,5
17,14	4	2,127	0,4701	16,6
19,28	4	1,983	0,5042	16,7
0	6	32,144	0,0311	16,6
1,07	6	17,326	0,0577	17
2,14	6	11,258	0,0888	17
4,29	6	6,923	0,1444	17,1
6,43	6	5,059	0,1977	16,4
8,57	6	3,934	0,2542	16,5
10,71	6	3,265	0,3062	16,4
12,86	6	2,811	0,3557	16,3
17,00	6	2,517	0,3973	17,1
17,14	6	2,300	0,4348	17
19,28	6	2,153	0,4645	16,9
0	8	17,162	0,0368	16,6
1,07	8	16,055	0,0623	16,8
2,14	8	11,445	0,0874	16,7
4,29	8	7,366	0,1357	16,7
6,43	8	5,335	0,1874	16,6
8,57	8	4,228	0,2365	16,5
10,71	8	3,538	0,2826	16,4
12,86	8	3,073	0,3254	16,4
17,00	8	2,766	0,3615	16,4
17,14	8	2,532	0,3949	16,3
19,28	8	2,268	0,4409	17,2

Mélanges de sulfate de zinc et d'acide sulfurique. — Les résistivités sont exprimées en ohm-centimètres internationaux et la

température moyenne à laquelle les mesures ont été effectuées est 16°,8.

En gr. p. 100 cm ³ .		Résistivités.	Conductivités.	Températures.
SO ⁴ H ² .	SO ⁴ Zn.	$\frac{1}{\chi}$	χ	
1,07	0	18,853	0,0530	17° 1
2,14	0	10,892	0,0918	16,8
4,29	0	5,723	0,1747	16,8
6,43	0	3,982	0,2511	16,8
8,57	0	3,092	0,3234	16,2
10,71	0	2,568	0,3894	16,2
12,86	0	2,238	0,4468	16,1
17,00	0	1,979	0,5053	17
17,14	0	1,803	0,5546	17
19,28	0	1,678	0,5959	17,2
0	2	92,143	0,0108	16,4
1,07	2	20,238	0,0494	17,1
2,14	2	11,588	0,0863	17,2
4,29	2	6,159	0,1624	16
6,43	2	4,006	0,2496	16,8
8,57	2	3,315	0,3016	16,6
10,71	2	2,721	0,3675	16,4
12,86	2	2,361	0,4235	17
17,00	2	2,106	0,4748	16,8
17,14	2	1,943	0,5147	16,6
19,28	2	1,807	0,5534	16,4
0	4	53,242	0,0188	17,3
1,07	4	19,952	0,0501	17,1
2,14	4	11,709	0,0854	16,9
4,29	4	6,504	0,1537	16,9
6,43	4	4,378	0,2284	16,8
8,57	4	3,489	0,2866	16,8
10,71	4	2,897	0,3452	16,9
12,86	4	2,502	0,3996	17
17,00	4	2,150	0,4651	17
17,14	4	2,032	0,4921	17,2
19,28	4	1,908	0,5241	17,2
0	6	39,897	0,0251	17,2
1,07	6	18,108	0,0552	17,3
2,14	6	11,590	0,0863	16,7
4,29	6	6,583	0,1519	17,3
6,43	6	4,713	0,2122	17,2
8,57	6	3,653	9,2737	17

En gr. p. 100 cm ³ .		Résistivités.	Conductivités.	Températures.
SO ⁴ H ² .	SO ⁴ Zn.	$\frac{1}{\chi}$	χ	
10,71	6	3,067	0,3260	16,8
12,86	6	2,662	0,3756	16,5
17,00	6	2,174	0,4600	17
17,14	6	2,356	0,4244	17,4
19,28	6	2,032	0,4921	17,4
0	8	33,152	0,0302	17,0
1,07	8	17,326	0,0577	17,5
2,14	8	11,235	0,0101	17,2
4,29	8	6,840	0,1462	17,2
6,43	8	4,937	0,2025	17
8,57	8	3,887	0,2573	16,9
10,71	8	3,246	0,3081	16,8
12,86	8	2,799	0,3573	16,8
17,00	8	2,537	0,3942	16,6
17,14	8	2,342	0,4270	16,5
19,28	8	2,192	0,4562	16,4

Mélanges de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique. — Les résistivités sont exprimées en ohm-centimètres internationaux et la température moyenne à laquelle ont été effectuées les mesures est ici 35°. — Il était intéressant de faire les mesures de conductivités à cette température parce que c'est celle à laquelle se fait l'électrometallurgie du cuivre. De plus, à cette température, nous avons pu avoir des mélanges beaucoup plus concentrés en sulfate de cuivre qu'à la température ordinaire; le sulfate de cuivre est, en effet, peu soluble dans les solutions d'acide sulfurique, à la température ordinaire.

En gr. p. 100 cm ³ .		Résistivités.	Conductivités.	Températures.
SO ⁴ H ² .	SO ⁴ Cu.	$\frac{1}{\chi}$	χ	
1	0	19,382	0,0516	35° 1
2	0	9,996	0,1000	35
3	0	6,933	0,1442	35,2
5	0	4,257	0,2349	36,2
7	0	3,124	0,3201	35,1
9	0	2,493	0,4011	35,2
11	0	2,103	0,4755	35,2
13	0	1,819	0,5497	35,2
15	0	1,638	0,6105	35,1
17	0	1,506	0,6640	34,8
19	0	1,401	0,7137	34,8

En gr. p. 100 cm ² .		Résistivités.	Conductivités.	Températures.
SO ⁴ H ² .	SO ⁴ Cu.	$\frac{1}{z}$	z	
0	2,5	68,500	0,0146	35,2
1	2,5	19,785	0,0505	35,2
2	2,5	10,918	0,0916	35,1
3	2,5	7,663	0,1305	35,3
5	2,5	4,620	0,2164	35,3
7	2,5	3,343	0,2991	35,3
9	2,5	2,670	0,3745	35,3
11	2,5	2,249	0,4446	35,3
13	2,5	1,932	0,5176	35,1
15	2,5	1,754	0,5701	35,1
17	2,5	1,600	0,6250	35,0
19	2,5	1,465	0,6825	35,2
0	7,5	29,889	0,0334	35,0
1	7,5	16,001	0,0625	35,0
2	7,5	10,423	0,0959	35,1
3	7,5	7,820	0,1279	35,3
5	7,5	5,040	0,1984	35,2
7	7,5	3,710	0,2695	35,2
9	7,5	2,953	0,3386	35,1
11	7,5	2,482	0,4029	35,1
13	7,5	2,172	0,4604	35,0
15	7,5	1,955	0,5115	35,0
17	7,5	1,768	0,5656	35,2
19	7,5	1,638	0,6105	35,2
0	12,5	20,599	0,0485	35,1
1	12,5	13,681	0,0731	35,1
2	12,5	9,996	0,1000	35,1
3	12,5	7,726	0,1294	35,1
5	12,5	5,301	0,1886	35,0
7	12,5	3,989	0,2507	35,0
9	12,5	3,277	0,3051	35,0
11	12,5	2,725	0,3670	34,9
13	12,5	2,432	0,4112	35,0
15	12,5	2,166	0,4617	35,1
17	12,5	1,978	0,5056	35,2
0	15	18,403	0,0543	35,2
1	15	12,764	0,0783	35,2
2	15	9,540	0,1048	35,1
3	15	7,663	0,1305	35,2
5	15	5,385	0,1857	35,2
7	15	4,154	0,2407	35,2
9	15	3,398	0,2943	35,2
11	15	2,918	0,3427	35,1

Mélanges de sulfate d'ammoniaque et d'acide sulfurique. —

Les conductivités sont les inverses des résistivités exprimées en ohm-centimètres internationaux, et la température moyenne à laquelle ont été effectuées les mesures est 15°,3.

En gr. p. 100 cm ³ .		Conductivités.	Températures.
SO ⁴ H ³ .	SO ⁴ (NH ⁴) ² .		
1,33	0	0,0556	15° 2
2,66	0	0,1057	15,3
3,99	0	0,1513	15,3
5,32	0	0,2018	15,3
7,98	0	0,2895	15,3
10,64	0	0,3697	15,4
13,31	0	0,4388	15,4
15,96	0	0,5023	15,4
18,63	0	0,5546	15,4
21,28	0	0,5949	15,4
23,96	0	0,6317	15,4
26,62	0	0,6549	15,4
0	2,49	0,0286	15,4
1,33	2,49	0,0667	15,4
2,66	2,49	0,1078	15,4
3,99	2,49	0,1538	15,4
5,32	2,49	0,1997	15,4
7,98	2,49	0,2860	15,4
10,64	2,49	0,3601	15,4
13,31	2,49	0,4288	15,4
15,96	3,49	0,4924	15,4
18,63	2,49	0,5379	15,4
21,28	2,48	0,5794	15,4
23,96	2,49	0,6105	15,4
26,62	2,49	0,6353	15,4
0	4,98	0,0516	15,4
1,33	4,98	0,0840	15,3
2,66	4,98	0,1187	15,4
3,99	4,98	0,1591	15,4
5,32	4,98	0,1989	15,4
7,98	4,98	0,2843	15,4
10,64	4,98	0,3565	15,4
13,31	4,98	0,4253	15,4
15,96	4,98	0,4845	15,4
18,63	4,98	0,5336	15,5
21,28	4,98	0,5750	15,6
23,96	4,98	0,6006	15,2
26,62	4,98	0,6329	15,3

En gr. p. 100 cm ³ .		Conductivités.	Températures.
SO ⁴ H ³ .	SO ⁴ (NH ⁴) ² .		
0	7,47	0,0729	15,4
1,33	7,47	0,1019	15,2
2,66	7,47	0,1366	15,4
3,99	7,47	0,1730	15,4
5,32	7,47	0,2097	15,5
7,98	7,47	0,2883	15,6
10,64	7,47	0,3565	15,4
13,31	7,47	0,4216	15,2
15,96	7,47	0,4766	15,1
18,63	7,47	0,5252	15,1
21,28	7,47	0,5695	15,2
23,96	7,47	0,5865	15,2
26,62	7,47	0,6105	15,3
0	9,96	0,0918	15,5
1,33	9,96	0,1212	15
2,66	9,96	0,1492	15
3,99	9,96	0,1837	15,2
5,32	9,96	0,2179	15,4
7,98	9,96	0,2873	15,3
10,64	9,96	0,3537	15,2
13,31	9,96	0,4170	15,4
15,96	9,96	0,4721	15,6
18,63	9,96	0,5168	15,3
21,28	9,96	0,5546	15,5
23,96	9,96	0,5794	15,4
26,62	9,96	0,5963	15,3
0	1,24	0,0155	15,5
1,33	1,24	0,0604	15,2
2,66	1,24	0,1067	15,4
3,99	1,24	0,1543	15,2
5,32	1,24	0,2012	15,4
7,98	1,24	0,2898	15,4
10,64	1,24	0,3688	15,6
13,31	1,24	0,4367	15,3
15,96	1,24	0,5025	15,4
18,63	1,24	0,5464	15,5
21,28	1,24	0,5882	15
23,96	1,24	0,6211	15,2
26,62	1,24	0,6452	15,5

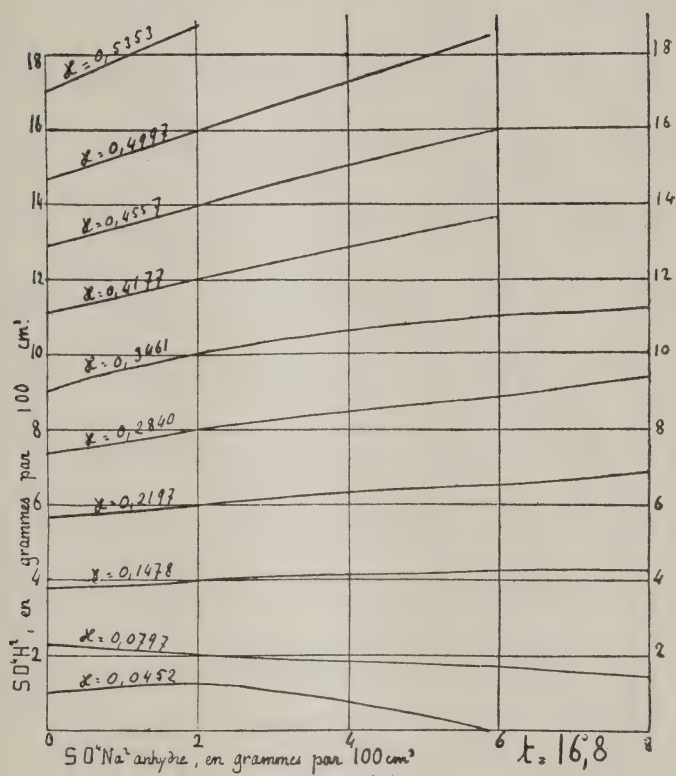


Fig. 1.

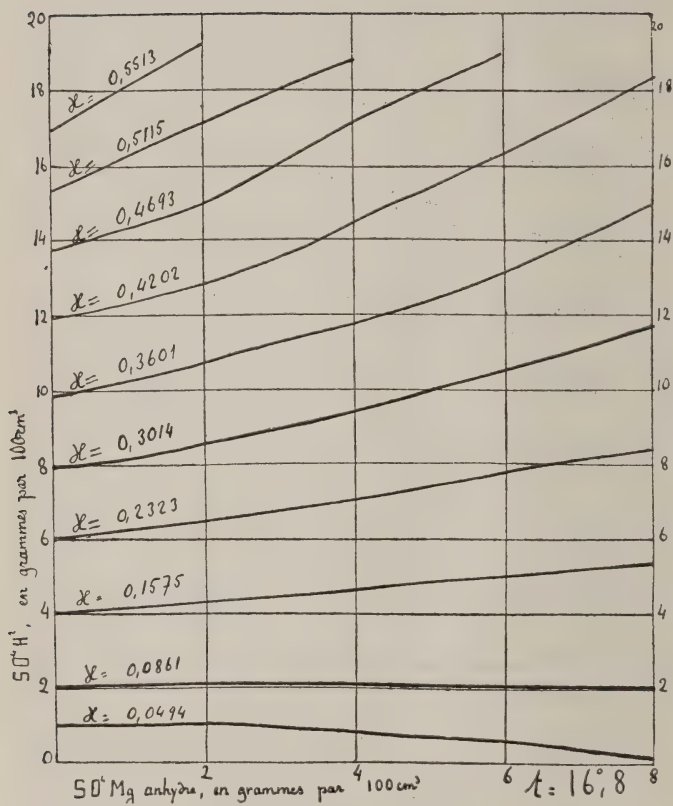


Fig. 2.

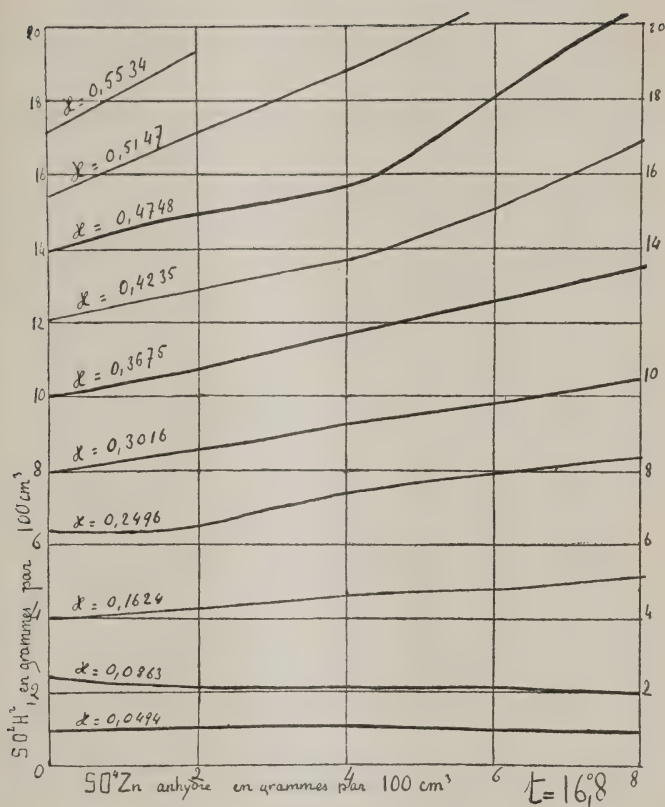
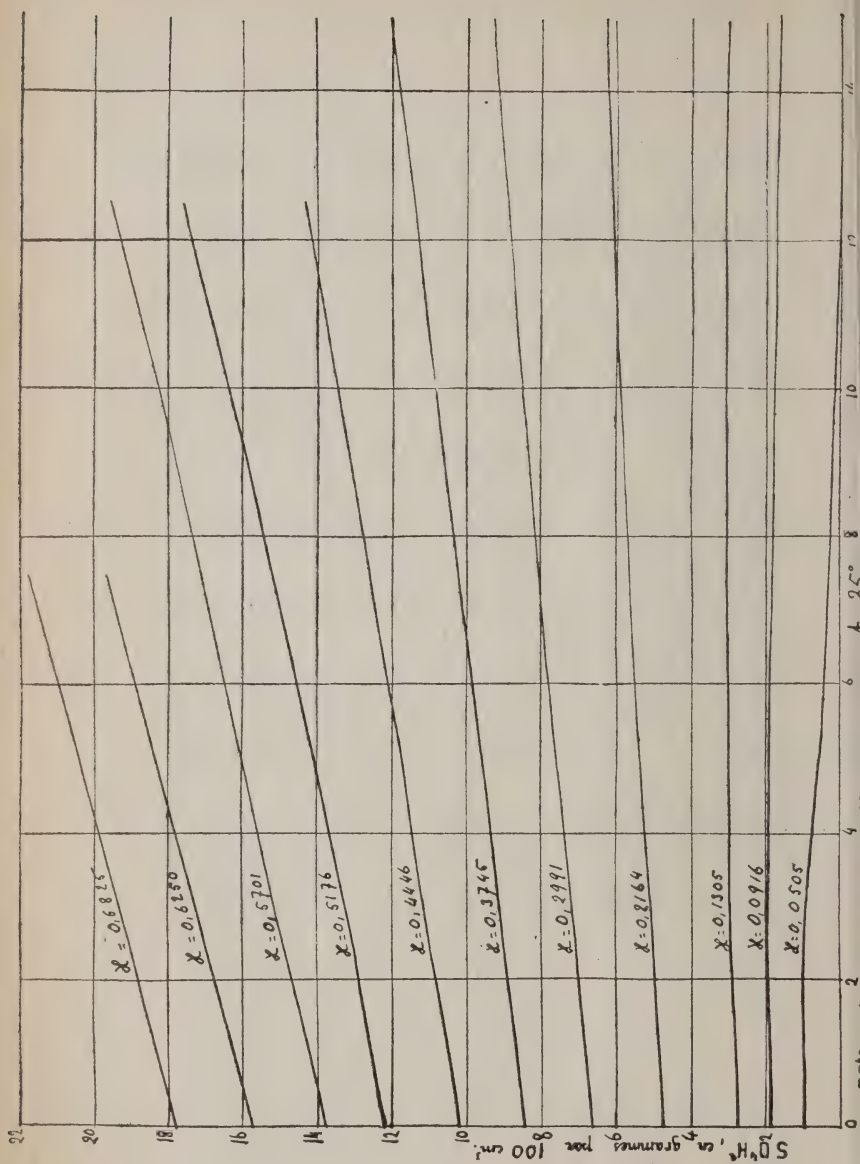


Fig. 3.



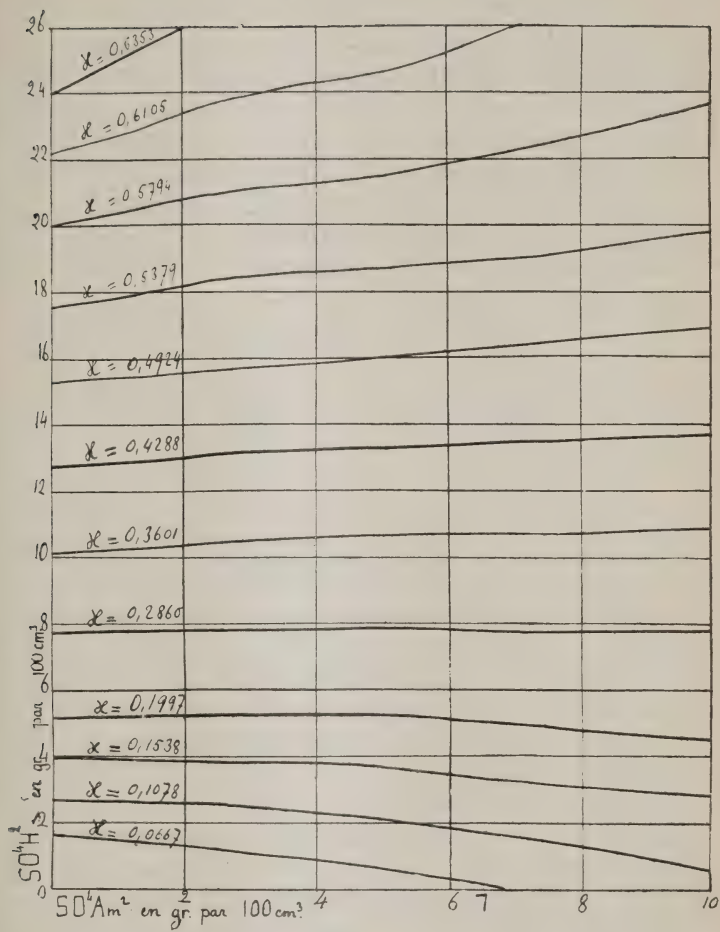
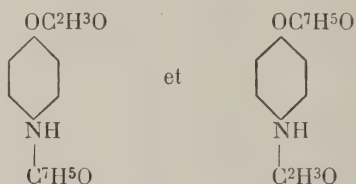


Fig. 5.

N° 186. — Nitration des dérivés O.-acétylé et O.-benzoylé des N.-benzoyl et N.-acétyl-p-aminophénols; par Frédéric REVERDIN (avec la collaboration de M. L. CUISINIER).

Nous avons étudié précédemment la nitration, dans diverses conditions, du diacétyl et du dibenzoyl-p.-aminophénol (1); il nous a paru intéressant, pour poursuivre ces recherches, d'examiner comment se comporteraient dans les mêmes conditions, les dérivés mixtes renfermant simultanément les groupes acétyle et benzoyle et nous avons préparé dans ce but le 1-O.-acétyl-4-N-benzoyl-aminophénol ainsi que le 1-O.-benzoyl-4-N-acétylaminophénol qui correspondent aux formules de constitution :



Les produits en question qui, à notre connaissance du moins, n'ont pas encore été décrits, ont été préparés comme suit :

1-O.-acétyl-4-N.-benzoylaminophénol. — On a dissous 22 gr. de benzoyl-p.-aminophénol dans 50 cc. d'anhydride acétique en chauffant au bain d'huile à 120° environ; la dissolution étant complète, on a ajouté 1 cc. d'acide sulfurique concentré et on a continué à chauffer pendant une demi-heure. Le produit de la réaction après avoir été coulé, a été filtré, lavé et cristallisé, pour le purifier complètement, dans l'acide acétique, l'alcool et le benzène; il se présente à l'état pur sous la forme de paillettes blanches F. 171°.

Subst. 0^{gr},1051; N. 5^{cc},5 (16°, 705 mm.) — calculé pour C¹⁵H¹³O³N : N 0/0, 5.49 — trouvé : N 0/0, 5.65.

Ce composé est très soluble à chaud dans l'acide acétique, l'alcool et le benzène; insoluble dans la ligroïne, dans l'eau et le carbonate de soude.

1-O.-benzoyl-4-N-acétylaminophénol. — On a dissouts 16 gr. d'acétyl-p.-aminophénol dans une solution chaude de 16 gr. de carbonate de soude dans 200 cc. d'eau, puis on a ajouté à cette solution

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. 31, p. 1269; 1905, t. 33, p. 531 et 1906, t. 35, p. 305.

refroidie et introduite dans un flacon, 13 cc. de chlorure de benzoyle et on a agité énergiquement pendant 10 minutes environ ; on a ajouté ensuite au produit de la réaction une grande quantité d'eau, filtré à la trompe et lavé à grande eau. La substance brute ainsi obtenue a été cristallisée dans l'acide acétique, le benzène et l'alcool pour la purifier complètement ; elle est à l'état pur en aiguilles blanches du même point de fusion que le composé précédent soit 171.

Subst. 0^{gr},1058 ; N. 5^{cc},6 (15°, 708 mm.) — calculé pour C¹³H¹³O³N : N 0/0, 5.49 — trouvé : N 0/0, 5.77.

Ce produit est très soluble dans l'acide acétique même étendu, dans l'alcool concentré ou dilué et dans le benzène ; il est insoluble dans la ligroïne ainsi que dans le carbonate de soude.

Le mélange des deux composés que nous venons de décrire et dont les points de fusion sont identiques, fond à 155° environ.

Nitration du 1-O.-acétyl-4-N-benzoylaminophénol. — Ce produit a été nitré en premier lieu en solution sulfurique au moyen d'un mélange d'acide nitrique de D=1.4 et d'acide sulfurique concentré, dans la proportion de 45 parties en volume du premier et de 55 parties du second.

5 gr. de 1-O.-acétyl-4-N-benzoylaminophénol en poudre fine ont été dissous peu à peu, en remuant, dans 12 cc. d'acide sulfurique concentré, refroidi à 8° environ, puis on a introduit goutte à goutte dans cette solution 7 cc. du mélange sulfurique et nitrique, en maintenant la température aussi basse que possible, l'introduction étant terminée, on a laissé revenir le mélange à la température ambiante, puis on a chauffé lentement jusqu'à 40°.

On a ensuite coulé dans l'eau ; le précipité jaune qui s'est formé a été filtré, lavé légèrement car il est en partie soluble dans l'eau froide, puis transformé en sel de sodium et en sel de baryum ; ce dernier décomposé par l'acide chlorhydrique a donné une substance qui cristallise dans l'acide acétique en paillettes jaune d'or F. 265° et qui a été identifiée avec le 2.6-dinitro-4-benzoylaminophénol, déjà connu.

Il y a donc eu dans ce cas saponification du groupe acétyle ; on peut même conclure que cette saponification a eu lieu avant la nitration proprement dite, car les groupes « nitro » se sont placés dans les mêmes positions que celles qu'ils occupent lorsqu'on traite directement et dans les mêmes conditions le p.-benzoylaminophénol.

En nitrant le 1-O.-acétyl-4-N-benzoylaminophénol au moyen de

l'acide nitrique seul de $D=1.5$, c'est-à-dire en l'introduisant, peu à peu dans 6 parties en volume d'acide, à une température de -5° à 10° , puis laissant monter à 28° , on obtient ensuite en coulant dans l'eau un précipité jaune qu'on filtre et qu'on lave à grande eau. Ce produit est difficile à purifier complètement et malgré plusieurs cristallisations successives dans l'acide acétique étendu, le benzène et l'alcool, on n'a obtenu qu'une substance, dont le point de fusion situé vers 198° n'est pas net.

Elle donne cependant par saponification au moyen de l'acide sulfurique concentré le *3.5-dinitro-4-aminophénol*, F. 230° que nous avons décrit autrefois (1) et qui est bien caractérisé par sa cristallisation en belles aiguilles rouges. Le produit de la nitration était sans doute constitué principalement par le *3.5-dinitro-1-O.-benzoylaminophénol* que nous avons obtenu, comme on le verra plus loin à l'état pur et qui fond à 215° . Ce qui le confirme, c'est que le point de fusion du premier (198°) loin de s'abaisser lorsqu'on le mélange avec celui-ci, monte au contraire jusque vers 202° .

Nous avons encore nitré le *1-O.-acétyl-4-N-benzoylaminophénol* par le mélange sulfurique et nitrique en présence d'anhydride acétique afin de voir si l'on entraverait la saponification et si les groupes nitro se placeraient dans d'autres positions.

Nous avons dans ce but dissous à chaud 2 gr. du produit dans 12 cc. d'anhydride acétique; cette dissolution se concrète complètement à la température ambiante, mais elle se liquéfie de nouveau par addition de 2 cc. d'acide sulfurique concentré. On a introduit peu à peu dans cette solution 3 cc. du mélange sulfurique et nitrique, en évitant de laisser monter la température au dessus de 0° .

Le liquide, rouge brun au début, est devenu jaune et s'est épaissi jusqu'à prendre une consistance sirupeuse, on a chauffé lentement jusque vers 30° , puis on a coulé dans l'eau. Le précipité obtenu étant insoluble dans l'eau et dans le carbonate de soude, il a été cristallisé dans l'acide acétique et dans l'alcool et a fourni de fines aiguilles blanches, enchevêtrées, F. 215° , qui correspondent au *3.5-dinitro-1-O.-acétyl-4-N-benzoylaminophénol*.

La constitution de ce produit a été établie par le fait, qu'il fournit par saponification le *3.5-dinitro-4-aminophénol*, F. 230° déjà connu, et d'autre part l'analyse a donné les résultats suivants;

Subst. : 0.6^{gr} , 1.139 : N. 12^{cc} , 4 (14° , 5 ; 725 mm.) — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{11}\text{O}^7\text{N}^3$; N, 0/0, 12.17 — trouvé N, 12.18.

Le composé ci-dessus est insoluble dans l'eau, presque insoluble

(1) Bull. Soc. Chim. 1904, t. 31, p. 1269 et 1905, t. 33, p. 561.

à froid dans l'alcool, difficilement à chaud, assez soluble à chaud dans l'acide acétique.

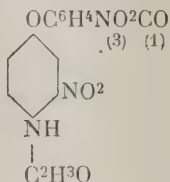
L'expérience montre donc que la présence de l'anhydride acétique a entravé la saponification et qu'au point de vue de la position des groupes nitro, le 1-O.-acétyl-4-N-benzoylaminophénol s'est comporté dans ce cas comme le diacétyl- ou le dibenzoyl-p.-aminophénol.

Nitration du 1-O.-benzoyl-4-N-acétylaminophénol. — Nous avons répété avec ce composé les expériences faites avec son isomère, et nous avons obtenu des résultats en partie différents, qui semblent montrer que la nature des groupes fixés à l'hydroxyle ou à l'azote, n'est pas sans influence sur la nitration.

En nitrant avec le mélange sulfurique et nitrique, on est obligé de terminer la réaction à une température plus basse qu'avec l'isomère, et au lieu de monter à 40°, de s'arrêter à 17° degré environ, sinon il y a décomposition.

Le produit obtenu après avoir été coulé dans l'eau est en partie soluble dans le carbonate de soude et renferme du 2,6-dinitro-4-acétylaminophénol (dérivé acétylé de l'acide isopicramique) déjà connu et cristallisant en aiguilles rouges, F. 180°

Nous avons en outre retiré de la partie principale, insoluble dans le carbonate de soude, une nouvelle substance cristallisée en aiguilles fines et jaunes F. 184° qui constitue le 1-o.-mononitrobenzoyl-3-nitro-4-N-acétylaminophénol de la formule :



Subst.: 0^{gr},1091; N. 11^{cc},9 (13°; 725 mm.) — calculé pour C¹⁵H¹¹O⁷N³: N, 0/0, 12.17 — trouvé N, 12.29.

La constitution de ce produit a été établie par le fait; qu'en le saponifiant par deux parties en volume d'acide sulfurique concentré, en chauffant deux heures au bain-marie, on a obtenu en coulant dans l'eau un précipité brun, qui après purification, en le transformant en sel de baryum et décomposant celui-ci par l'acide chlorhydrique, a fourni de l'acide-m-nitrobenzoïque, F. 140°. Puis on a retiré de la solution sulfurique ci-dessus après l'avoir neutralisée

par le bicarbonate de soude et extraite à l'éther, une substance rouge à reflets verts, F. 154° qui a été indentifiée avec le 3-nitro-4-aminophénol.

Le 1-O.-mononitrobenzoyl-3-nitro-4-N-acétylaminophénol est soluble à chaud dans l'acide acétique même étendu, il est au contraire très difficilement soluble dans l'alcool et complètement insoluble dans l'eau.

Dans cette expérience il y a eu saponification partielle seulement, du groupe benzoyle et en outre le second groupe « nitro » au lieu d'entrer dans le noyau, comme cela est le cas dans la nitration correspondante du 1-O.-acétyl-4-N-benzoylaminophénol est entré dans le résidu benzoylique ; enfin le groupe « nitro » qui s'est fixé dans le noyau, y est entré en position 3, comme dans le cas de la nitration du diacétyl- ou du dibenzoyl-p-aminophénol.

En nitrant le 1-O.-benzoyl-4-N-acétylaminophénol par l'acide nitrique seul, il faut aussi opérer à une température un peu plus basse qu'avec son isomère et éviter de dépasser à la fin de l'opération +17°. Il se forme dans ce cas le produit nitré (avec un groupe nitro dans le résidu benzoylique) F. 184° dont il vient d'être question à propos de la nitration au moyen du mélange sulfurique et nitrique.

Quoique la nitration en présence d'anhydride acétique, n'ait pas grand intérêt, puisque même en présence d'acide sulfurique on avait évité en grande partie la saponification, nous avons cependant cru devoir encore l'étudier, car elle détermine dans certains cas, comme nous l'avons constaté antérieurement (1), des réactions particulières.

Cette expérience ne nous a pas donné toutefois d'autre résultat que celui de constater de nouveau la formation du 1-O.-nitrobenzoyl-3-nitro-4-N-acétylaminophénol obtenu dans les essais précédents ; le produit de la réaction, qui n'est pas nette, est du reste difficile à purifier.

Il résulte donc de ces recherches, que seul, parmi les dérivés diacétylé, dibenzoylé et acétylbenzoylé du p-aminophénol le 1-O.-benzoyl-4-N-acétylaminophénol dans les conditions indiquées ci-dessus ne fournit pas de dérivé dinitré dans le noyau.

Nous avons encore constaté qu'en doublant la quantité d'acide nitrique ou en opérant avec de l'acide nitrique plus concentré (1.52 au lieu de 1.4 ou 1.5) soit seul, soit en mélange avec l'acide sul-

(1) Bull. Soc. chim., 1906, t. 35.

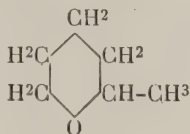
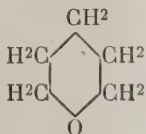
furique il ne se forme toujours que le dérivé *mononitré* dans le noyau.

Nous nous réservons de continuer ces recherches avec d'autres dérivés de p.-aminophénol.

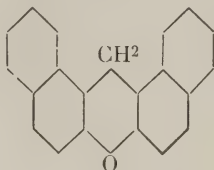
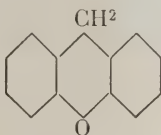
N° 187. — Recherches dans la série du pyrane (I) ;
par MM. E.-E. BLAISE et H. GAULT.

Bien que de nombreuses recherches aient été entreprises dans le but d'obtenir le pyrane ou d'en préparer, tout au moins, des dérivés immédiats (nous signalerons, en particulier, les travaux de M. Wilcke) (1), tous les essais effectués jusqu'à présent étaient restés sans résultats. Les seuls termes connus et que l'on put réellement ranger dans cette série n'étaient, en effet, que des dérivés hydrogénés du pyrane ou des combinaisons complexes du noyau pyranique avec les noyaux benzénique ou naphalénique.

Nous nous bornerons à citer, parmi les premiers de ces composés, le tétrahydropyrane (2) et le méthyltétrahydropyrane (3).



Parmi les seconds, le diphénopyrane (Xanthène) (4) et le dinaphtopyrane (5).



présentent une importance capitale, par suite des relations étroites qui les unissent à un grand nombre de matières colorantes naturelles.

(1) WILCKE, *Über derivate des γ pyrans*. — NUTZGER et WITTIG *Dissertation-Halle*, 1900.

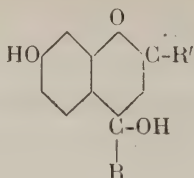
(2) DEMJANOW, oxyde de pentaméthylène, *B.*, t. 27, Ref. 198 ; 1893.

(3) LIPP, *B.*, t. 18, p. 3284, 1885.

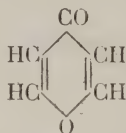
(4) MERZ, *B.*, t. 14, p. 191. — KOSTANECKI, *B.*, t. 72, p. 1893.

(5) WOLF, *B.*, t. 26, p. 84, 1893. — HALLER et FOSSE, *Ann. de Ch. et Ph.*, 1904, t. 2, p. 283.

De même, nous mentionnerons les pyranols obtenus par Bülow (1) en condensant certaines β -dicétones avec les phénols.



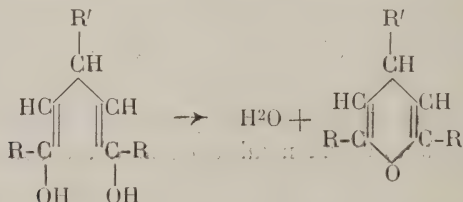
Enfin, la pyrone et l'ensemble de ses dérivés peuvent être rattachés également au groupe du pyrane.



Le simple examen des formules précédentes montre immédiatement qu'aucun de ces composés ne possède en réalité le noyau pyranique simple, et qu'on ne peut *a priori* déduire de leurs propriétés celles tout à fait spéciales qui doivent appartenir au pyrane et à ses dérivés.

Nous nous sommes proposé de reprendre ces recherches, et si nous n'avons pu parvenir à isoler, jusqu'à présent, le pyrane proprement dit, nous avons pu, cependant, préparer plusieurs de ses dérivés et en étudier les propriétés principales.

La méthode à laquelle nous avons eu recours, tout à fait parallèle à celle qui permet d'obtenir le furfurane à partir des dicétones 1-4, repose sur la déshydratation de certaines dicétones 1.5 :



dans lesquelles, pour que la déshydratation s'effectue dans le sens indiqué, il importe de choisir convenablement les radicaux extrêmes R.

On sait, en effet, que les dicétones méthylés 1-5 proprement

(1) BÜLOW, *B. t.* 34, p. 1189 (1901), et suivantes.

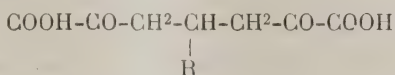
dites se condensent par élimination d'une molécule d'eau en donnant naissance à des cyclohexénones et non pas à des dérivés pyraniques :



Nous nous sommes donc astreints à préparer toute une série de dicétones 1.5, dont les radicaux terminaux, constitués soit par un reste benzénique, soit par un carboxyle, ne puissent en aucun cas participer à une déshydratation de la molécule qui les renferme.

Nous avons ainsi été amenés à étudier successivement la benzamarone et la diphenylpentanedione, au point de vue de leur déshydratation. Dans ces deux cas, les résultats ont été négatifs et il a été impossible d'isoler aucun dérivé pyranique.

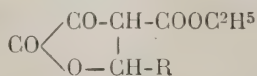
Nous avons ensuite, dans le même ordre d'idées, essayé de préparer des diacides dicétoniques 1.5 :



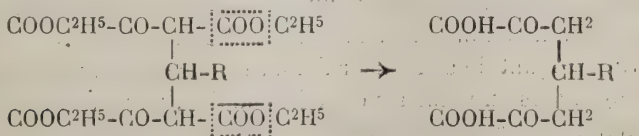
acides répondant bien, en effet, aux conditions générales que nous nous étions fixées.

Dans ce but, nous avons condensé successivement l'éther oxalacétique, l'éther méthylloxalacétique et l'éther acétoneoxalique avec les aldéhydes cycliques et acycliques. L'éther oxalacétique seul nous a donné des résultats, tout à fait dissemblables d'ailleurs, suivant les deux classes d'aldéhydes que nous avons étudiées.

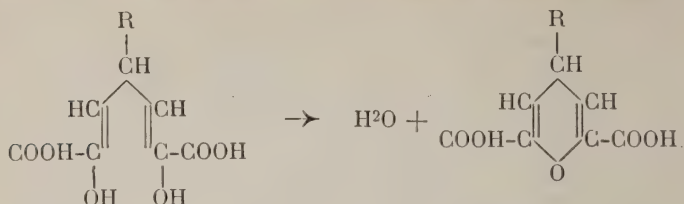
En le condensant avec les aldéhydes *cycliques*, nous avons généralement obtenu des éthers cétophénylparaconiques :



En le condensant, au contraire, avec les aldéhydes *acycliques*, nous sommes parvenus à préparer des éthers alcoylidènebisoxalacétiques, qui, par simple saponification acide, nous ont conduits aux diacides dicétoniques 1.5 cherchés.



Ces diacides dicétoniques se déshydratent avec la plus grande facilité en fournissant des acides γ -pyrane $\alpha\alpha'$ -dicarboniques :



Il est très remarquable que, dans ce cas, la déshydratation se produit très aisément, tandis qu'elle n'a pas lieu dans le cas de la diphénylpentanedione 1.5.

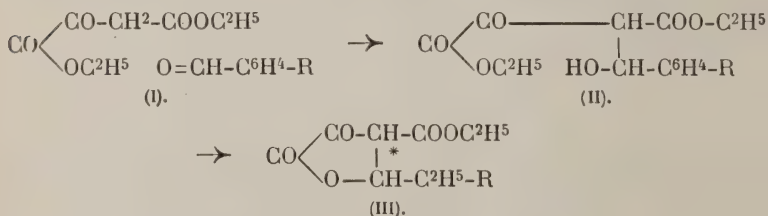
Les recherches dont nous venons d'indiquer le plan général sont développées dans les mémoires suivants.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 188. — Recherches dans la série du Pyrane (II).

Condensation de l'éther oxalacétique
avec les aldéhydes cycliques ; par M. H. GAULT.

Nous n'avons pu parvenir à préparer, comme nous nous le proposons, des éthers arylbisoxalacétiques résultant de la condensation d'une molécule d'aldéhyde avec deux molécules d'éther oxalacétique. Dans tous les cas que nous avons étudiés, à une seule exception près, une molécule d'aldéhyde se condense avec une seule molécule d'éther oxalacétique, en conduisant par élimination d'une molécule d'alcool, à des éthers cétoarylparaconiques.



Le terme II n'a jamais été isolé.

Nous avons eu recours à deux agents de condensation différents : la diéthylamine et l'acide chlorhydrique gazeux.

1° En essayant de condenser l'éther oxalacétique avec les aldéhydes cycliques en présence de diéthylamine, nous avons chaque fois obtenu des produits cristallisés absolument différents de ceux

que nous étions en droit de prévoir et que nous avons reconnu être les sels de diéthylamine d'éthers cétoarylparaconiques — Wislicenus (1) a montré en effet que le premier terme de cette série, l'éther cétophénylparaconique, possède un hydrogène acide (marqué d'un astérisque dans la figure III) et est susceptible de donner des sels avec toutes les bases minérales et organiques. Tous les termes analogues que nous avons étudiés possèdent des propriétés identiques.

Ces sels se transforment d'ailleurs facilement en éthers correspondants par simple agitation avec une solution d'acide sulfurique à 20 0/0 et réciproquement, l'on passe de l'éther au sel, par addition de diéthylamine à l'éther paraconique en solution alcoolique.

2° Nous avons également obtenu les éthers cétoarylparaconiques par le procédé primitivement indiqué par Wislicenus (2), en condensant directement l'aldéhyde et l'éther oxalacétique par l'acide chlorhydrique gazeux.

Nous avons étudié successivement les aldéhydes benzoïque, anisique, orthonitrobenzoïque, métanitrobenzoïque, métaoxybenzoïque et salicylique.

L'aldéhyde salicylique seule donne lieu à une condensation différente. On obtient, à défaut d'éther cétoparaconique, un éther non saturé : le salicydèmonoxalacétate d'éthyle.

Toutes les autres aldéhydes fournissent les éthers cétoarylparaconiques correspondants.

Nous avons préparé l'éther oxalacétique suivant la méthode indiquée par Wislicenus (3), en condensant l'éther oxalique et l'éther acétique en présence soit d'éthylate de sodium, soit de préférence de sodium métallique. Le dérivé sodé obtenu est décomposé par l'acide sulfurique étendu et l'éther oxalacétique remis en liberté est soumis, après plusieurs lavages au bicarbonate de potassium et à l'acide sulfurique, à la distillation fractionnée.

Comme l'indique Wislicenus, il est bon de distiller par portions d'au plus 50 gr. afin d'éviter une décomposition trop considérable. On obtient de cette façon un produit passant à 124° sous 16 mm. et qui est constitué par de l'éther oxalacétique pur. Nous n'avons jamais obtenu de rendements supérieurs à 48-50 0/0.

Il faut autant que possible utiliser très rapidement l'éther oxalacétique ainsi préparé. On doit toujours redouter, en effet, une dé-

(1) WISLICENUS, *B.*, t. 25, p. 3448 ; 1892.

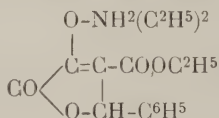
(2) WISLICENUS, *B.*, t. 25, p. 3448 ; 1892 et *B.*, t. 26, p. 2144 ; 1893.

(3) WISLICENUS, *A.*, t. 246, p. 315 ; 1888.

composition partielle qui contribuerait à rendre les condensations ultérieures impossibles ou tout au moins lentes et incomplètes.

I. — *Condensation de l'éther oxalacétique avec la benzaldéhyde.*

Sel de diéthylamine de l'éther cétophénylparaconique



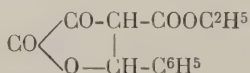
1° On mélange 1 molécule d'éther oxalacétique et 1 molécule de benzaldéhyde récemment distillée. On ajoute ensuite en une fois et sans qu'il soit nécessaire d'éviter l'échauffement considérable qui se produit, une molécule de diéthylamine. La solution se prend presque immédiatement en masse : il suffit d'essorer, de laver avec une petite quantité d'alcool et de faire recristalliser dans l'alcool étendu. Le rendement est quantitatif.

On obtient ainsi des cristaux parfaitement incolores, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool, à chaud, et fondant en se décomposant vers 160°.

2° On peut également préparer le sel de diéthylamine directement à partir de l'éther cétophénylparaconique. On dissout dans l'alcool une molécule de diéthylamine et une molécule de l'éther paraconique obtenu par condensation chlorhydrique. Le sel se précipite immédiatement et on le purifie par recristallisation dans l'alcool.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3243 ; N, 13 cc. (14°, 7,31^{mm},5) ; N 0/0, 4.58 — calculé : C¹⁷H²³O⁵N (=321) ; N 0/0, 4.36.

Éther cétophénylparaconique



C'est le seul terme de cette série qui ait été préparé antérieurement à nos recherches. Wislicenus (1) l'obtint en effet, en condensant la benzaldéhyde et l'éther oxalacétique, par l'acide chlorhydrique gazeux et, après l'avoir considéré pendant un certain temps comme un acide véritable, lui assigna sa formule de constitution définitive.

(1) WISLICENUS, *B.*, t. 25, p. 3448 ; 1892 et *R.*, t. 26, p. 2144 ; 1893.

Nous l'avons préparé en passant par l'intermédiaire de son sel de diéthylamine obtenu directement et nous avons ensuite repris la synthèse de Wislicenus afin d'identifier les deux produits obtenus.

1° On met le sel de diéthylamine en suspension dans l'éther et l'on agite avec une solution d'acide sulfurique à 20 0/0. L'éther cétophénylparaconique formé se dissout et il suffit, après lavage à l'eau, d'évaporer la solution étherée. On obtient un résidu liquide qui se prend en masse par refroidissement et est constitué par de l'éther cétophénylparaconique presque pur. Par recristallisation dans l'alcool, on sépare des cristaux incolores insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, et fondant à 104-105°.

2° On fait passer dans un mélange équimoléculaire d'éther oxalacétique et de benzaldéhyde, un courant d'acide chlorhydrique gazeux préalablement desséché. L'éther cétophénylparaconique cristallise au bout de peu de temps et il suffit de le faire recristalliser dans l'alcool (PF : 104-105°).

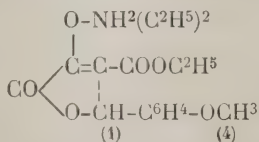
Le mélange des deux produits fond bien au même point : ils sont identiques.

L'éther cétophénylparaconique en solution alcoolique est coloré en rouge par le perchlorure de fer et ses propriétés ont été étudiées en détail par Wislicenus (1).

Analyse. — Subst., 0^{gr},1953 ; CO², 0^{gr},4506 ; H²O, 0^{gr},0864 ; C 0/0, 62.93 ; H, 4.95 — calculé : C¹³H¹²O⁵ (=248) ; C 0/0, 62.89 ; H, 4.83.

II. — Condensation de l'éther oxalacétique avec l'anisaldéhyde.

Sel de diéthylamine de l'éther cétoanisylparaconique



1° On l'obtient immédiatement par addition d'une molécule de diéthylamine à un mélange équimoléculaire d'éther oxalacétique et d'anisaldéhyde. On observe un dégagement de chaleur considérable et la solution se colore fortement en rouge brun. On termine la réaction en chauffant une demi-heure au bain-marie. Le

(1) WISLIGENUS, *B.*, t. 25, p. 3448 ; 1892 et t. 26, p. 2144 ; 1893.

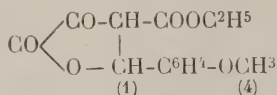
sel de diéthylamine de l'éther cétoanisylparaconique se prend en masse par refroidissement, et on l'obtient parfaitement pur et tout à fait incolore par recristallisation dans l'alcool.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, surtout à chaud, et fond en se décomposant vers 160°.

2° On le prépare aussi très facilement en faisant agir la diéthylamine sur une solution alcoolique d'éther cétoanisylparaconique. Le sel correspondant se précipite immédiatement et peut être purifié par recristallisation dans l'alcool étendu.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3012; N, 10^{cc},9 (10°, 732^{mm},8); N 0/0, 4.21 — calculé: C¹⁸H²⁵O⁶N (=351); N 0/0, 4.00.

Éther cétoanisylparaconique



De même que l'éther cétophénylparaconique, on peut le préparer par deux procédés différents.

1° On traite le sel de diéthylamine de l'éther cétoanisylparaconique, obtenu comme nous venons de l'indiquer, par une solution d'acide sulfurique à 20 0/0. Si l'on opère en présence d'éther sulfurique, l'éther paraconique se dissout au fur et à mesure de sa formation, et il suffit, après avoir lavé à l'eau à plusieurs reprises, d'évaporer la solution éthérée. L'éther cétoanisylparaconique cristallise et on l'obtient tout à fait pur par recristallisation dans l'alcool étendu ou, de préférence, dans le benzène.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, assez peu soluble dans le benzène et fond à 96°.

2° On obtient également l'éther cétoanisylparaconique en condensant directement l'éther oxalacétique et l'anisaldéhyde par un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

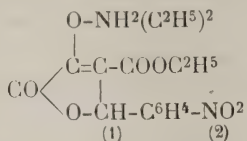
La solution s'épaissit peu à peu et se prend finalement en une masse cristalline que l'on essore et que l'on fait recristalliser dans le benzène.

• L'éther paraconique ainsi obtenu fond, comme le précédent et de même que leur mélange, à 96°. Ils sont donc identiques. Sa solution alcoolique est colorée en rouge par le perchlorure de fer.

Analyses. — Subst., 0^{gr},1890; 0^{gr},1951; CO², 0^{gr},4170; 0^{gr},4300; H²O, 0^{gr},0765; 0^{gr},082; C 0/0, 60.18; 60.11; H, 4.52; 5.06 — calculé: C¹⁴H¹⁴O⁶ (=278); C 0/0, 60.43; H, 5.00.

III. — *Condensation de l'éther oxalacétique
avec l'aldéhyde orthonitrobenzoïque.*

Sel de diéthylamine de l'éther cétoorthonitrophénylparaconique



1° On l'obtient directement en ajoutant 8 gr. (1 mol.) de diéthylamine au mélange de 20 gr. (1 mol.) d'éther oxalacétique et de 16 gr. (1 mol.) d'aldéhyde orthonitrobenzoïque. On observe un dégagement de chaleur considérable que l'on modère uniquement pour empêcher toute perte de diéthylamine et, la solution étant devenue parfaitement limpide, on achève la réaction en chauffant une demi-heure au bain-marie. Le sel de diéthylamine se précipite au bout de quelques instants; il suffit de l'essorer et de le faire recrystalliser dans l'alcool bouillant.

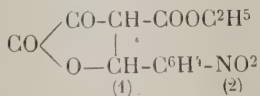
2° On le prépare également à partir de l'éther cétoorthonitrophénylparaconique, par simple addition de diéthylamine en milieu alcoolique.

Malgré de nombreuses recrystallisations, le sel de diéthylamine de l'éther cétoorthonitrophénylparaconique se présente sous forme de petits cristaux toujours légèrement colorés en jaune, ce que l'on peut attribuer à la présence d'un groupement nitré dans la molécule. Il fond en se décomposant vers 165°.

Analyse (Schlœsing). — Subst., 1^{gr}, 1670; SO^4H^2 N/4, 6^{cc}, 7; N de diéthylamine 0/0, 3.98 — calculé : $\text{C}^{17}\text{H}^{22}\text{O}^7\text{N}^2$ (= 366); N 0/0, 3.82.

Le dosage d'azote par la méthode de Dumas donne toujours des résultats analytiques trop faibles d'environ 0.7 0/0.

Ether cétoorthonitrophénylparaconique



On le prépare par deux procédés différents :

1° On agite le sel de diéthylamine correspondant, obtenu dans les conditions que nous venons d'indiquer, avec une solution d'acide sulfurique à 20 0/0. En ajoutant ensuite une petite quantité

d'éther, tout l'éther cétoorthonitrophénylparaconique formé se dissout et il sulfit, pour l'obtenir immédiatement cristallisé, d'évaporer la solution éthérée. On obtient les cristaux parfaitement incolores qui, recristallisés dans l'alcool étendu, fondent à 115°.

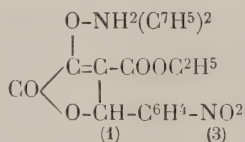
2° On peut également le préparer directement en condensant l'éther oxalacétique et l'aldéhyde orthonitrobenzoïque au moyen d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Le produit obtenu, recristallisé dans l'alcool, fond également à 115°. Il est soluble dans les carbonates alcalins d'où il est reprécipité par les acides et sa solution alcoolique est colorée en rouge par le perchlorure de fer.

Analyses. — Subst., 0^{gr},2251; CO², 0^{gr},4383; H²O, 0^{gr},0824; C 0/0, 53.11; H, 4.09 — calculé : C¹³H¹¹O⁷N (= 293); C 0/0, 53.24; H 0/0, 3.75. — Subst., 0^{gr},4068; N, 17^{cc},2 (21°, 731.9); N 0/0, 4.73 — calculé : C¹³H¹¹O⁷N; N 0/0, 4.77.

IV. — Condensation de l'éther oxalacétique avec l'aldéhyde métanitrobenzoïque.

La métanitrobenzaldéhyde se comporte vis-à-vis de l'éther oxalacétique comme son isomère, l'aldéhyde orthonitrobenzoïque. La position relative des groupements aldéhydique et nitré n'intervient donc en aucune façon dans le cours de la réaction.

Sel de diéthylamine de l'éther céto métanitrophénylparaconique



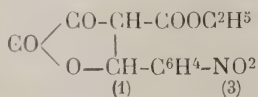
1° On peut le préparer immédiatement par addition d'une molécule de diéthylamine à un mélange équimoléculaire d'éther oxalacétique et d'aldéhyde m.-nitrobenzoïque. On observe un dégagement de chaleur considérable, que l'on modère suffisamment, de façon à empêcher l'ébullition de la diéthylamine, et l'on termine la réaction, dès qu'elle semble se ralentir, en chauffant une demi-heure au bain-marie. Le sel de diéthylamine se prend presque immédiatement en masse et on l'obtient tout à fait pur, quoique légèrement coloré en jaune, par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu. Il fond vers 165° en se décomposant.

2° On l'obtient également en traitant l'éther céto métanitrophénylparaconique par la diéthylamine, en milieu alcoolique. Le sel de diéthylamine correspondant se précipite aussitôt.

Analyse (Schlœsing). — Subst., 1^{gr},4865; SO⁴H² N/4, 8^{cc},3; N de diéthylamine 0/0, 3.91 — calculé : C¹⁷H²²O⁷N² (= 366); N 0/0, 3.82.

Comme pour le sel de diéthylamine de l'éther cétoorthonitrophénylparaconique, le dosage d'azote par la méthode de Dumas nous a également donné des chiffres trop faibles d'environ 0.7 à 0.8 0/0.

Ether cétométanitrophénylparaconique



On le prépare, soit à partir du sel correspondant de diéthylamine, soit directement à partir de l'éther oxalacétique et de l'aldéhyde-m.-nitrobenzoïque.

1° On traite le sel de diéthylamine, obtenu comme on vient de l'indiquer, par une solution d'acide sulfurique à 20 0/0. Si l'on a pris soin d'ajouter préalablement une certaine quantité d'éther, l'éther cétométanitrophénylparaconique se dissout à mesure qu'il se forme. Il ne reste plus ensuite qu'à laver à l'eau la solution éthérée et à l'évaporer au bain-marie. L'éther paraconique cristallise immédiatement, et on l'obtient tout à fait pur après plusieurs recristallisations dans le benzène (PF : 96°).

2° On condense directement l'éther oxalacétique et l'aldéhyde-m.-nitrobenzoïque par un courant d'acide chlorhydrique gazeux. L'aldéhyde se dissout intégralement, puis, au bout de quelques heures, la solution se prend en masse. Les cristaux obtenus sont redissous dans l'alcool d'où ils recristallisent par addition d'une petite quantité d'eau ou par simple refroidissement (PF : 96°).

La solution alcoolique de l'éther citométanitrophénylparaconique est colorée en rouge par le perchlorure de fer.

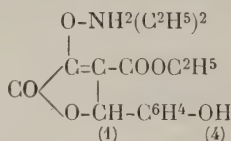
Analyses. — Subst., 0^{gr},2055; CO², 0^{gr},3991; H²O, 0^{gr},0705; C 0/0, 52.97; H 0/0, 3.33 — calculé : C¹²H¹¹O⁷N (= 293); C 0/0, 53.24; H 0/0, 3.75. — Subst., 0^{gr},4436; N, 18^{cc},4 (11°, 737.8); N 0/0, 4.83 — calculé : C¹³H¹¹O⁷N; N 0/0, 4.77.

V. — *Condensation de l'éther oxalacétique avec l'aldéhyde paraoxybenzoïque.*

Nous avons condensé l'éther oxalacétique avec l'aldéhyde paraoxybenzoïque, soit en présence de diéthylamine, soit en présence d'acide chlorhydrique gazeux. Dans le premier cas, nous avons

obtenu, quoiqu'avec un mauvais rendement, le sel de diéthylamine de l'éther cétoparaconique; dans le deuxième cas, nous avons abouti directement à l'éther paraconique.

Sel de diéthylamine de l'éther cétoparaoxyphénylparaconique

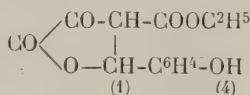


1° On ajoute à un mélange équimoléculaire d'éther oxalacétique et d'aldéhyde paraoxybenzoïque une molécule de diéthylamine. On observe un dégagement de chaleur considérable et l'aldéhyde se dissout intégralement. On obtient une solution fortement colorée en rouge brun que l'on chauffe une demi-heure au bain-marie pour terminer la réaction. Au bout de plusieurs jours, le mélange commence à cristalliser très lentement, puis se transforme à la longue en une pâte cristalline épaisse. Il suffit de la broyer avec une petite quantité d'alcool et d'essorer. On obtient ainsi, avec un très mauvais rendement d'ailleurs, le sel de diéthylamine de l'éther cétoparaoxyphénylparaconique qui, recristallisé dans l'alcool étendu, fond en se décomposant vers 165°.

2° On l'obtient beaucoup plus facilement en faisant réagir une molécule de diéthylamine sur une molécule d'éther cétoparaoxyphénylparaconique préparé directement par condensation de l'éther oxalacétique avec l'aldéhyde paroxybenzoïque au moyen d'acide chlorhydrique gazeux. Si l'on opère en milieu alcoolique, le sel correspondant cristallise immédiatement et on l'obtient tout à fait pur par recristallisation dans l'alcool étendu.

Analyse (Schlœsing). — Sudst., 1^{sr}, 3267; $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N}/4$, 8^{cc}, 2; N 0/0, 4.32 — calculé : $\text{C}^{17}\text{H}^{23}\text{O}^6\text{N}$ (= 337); N 0/0, 4.15.

: Ether cétoparaoxyphénylparaconique



4° On peut le préparer en traitant le sel de diéthylamine correspondant, obtenu dans les conditions que nous venons d'indiquer, par une solution d'acide sulfurique à 20 0/0. Il suffit d'ajouter ensuite une petite quantité d'éther pour dissoudre l'éther paraconique formé. Par évaporation au bain-marie de la solution étherée, on

l'obtient immédiatement cristallisé et on le purifie facilement par recristallisation dans l'alcool étendu.

2° Dans le cas de l'aldéhyde paraoxybenzoïque, il est préférable de préparer l'éthercétoparaconique correspondant par condensation au moyen d'acide chlorhydrique gazeux, de l'aldéhyde et de l'éther oxalacétique préalablement dissous dans l'éther. Au bout de quelques heures, la solution se prend en masse, et il ne reste plus qu'à essorer et qu'à faire recristalliser dans l'alcool étendu les cristaux obtenus (PF : 184°).

L'éther cétoparaoxyphénylparaconique jouit de toutes les propriétés déjà constatées à propos des termes précédents de cette série. Il se dissout dans les carbonates alcalins, d'où les acides le précipitent inaltéré et sa solution alcoolique est colorée en rouge par le perchlorure de fer.

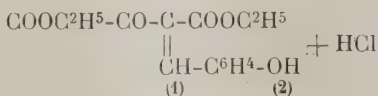
Analyses. — Subst., 0^{gr},2305 ; CO², 0^{gr},4973 ; HO², 0^{gr},0980 ; C 0/0, 58.84 ; H 0/0, 4.75 — calculé : C¹³H¹²O⁶ (= 264) ; C 0/0, 59.09 ; H 0/0, 4.44.

VI. — Condensation de l'éther oxalacétique avec l'aldéhyde salicylique.

L'éther oxalacétique se condense avec l'aldéhyde salicylique sous l'influence de la diéthylamine ou de l'acide chlorhydrique gazeux en donnant, non plus un éther cétoarylparaconique, mais, par élimination d'une molécule d'eau, un éther salicylidénemonoxalacétique.

Si l'on a recours à l'acide chlorhydrique comme agent de condensation, on n'obtient pas directement l'éther non saturé, mais bien un terme intermédiaire constitué par un chlorhydrate de cet éther.

Chlorhydrate de salicylidénemonoxalacétate d'éthyle



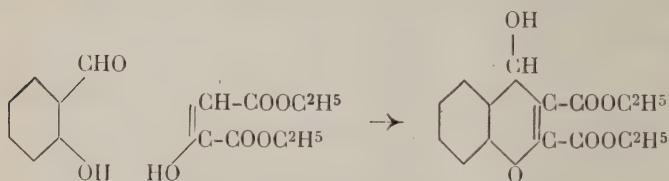
On sature d'acide chlorhydrique gazeux un mélange équimoléculaire d'éther oxalacétique et d'aldéhyde salicylique. Au bout d'un ou deux jours, la solution fortement colorée en rouge se prend en une masse cristalline que l'on essore après l'avoir broyée avec une petite quantité d'alcool froid. Les cristaux obtenus, très solubles dans l'alcool et l'éther à chaud, recristallisent particulièrement bien dans l'éther de pétrole 60°-80°, et fondent à 98°. Ils ren

ferment une molécule d'acide chlorhydrique qu'ils perdent d'ailleurs avec la plus grande facilité et sous la simple influence de la chaleur ou des bicarbonates et carbonates alcalins à froid en solution aqueuse.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2013; NO³Ag N/10, 6 cc.; Cl 0/0, 10,58 — calculé : C¹⁵H¹⁷O⁶Cl (= 328,5); Cl 0/0, 10,86.

Nous avons supposé primitivement que la molécule d'acide chlorhydrique se fixait sur la double liaison du salicylidène monoxalacétate d'éthyle, mais en raison même de son excessive instabilité, nous avons été amené à envisager une autre hypothèse.

Nous avons pensé que l'aldéhyde salicylique se condensait avec l'éther oxalacétique en donnant non plus l'éther non saturé correspondant, mais bien un pyranol analogue à ceux obtenus par Bülow (1), en condensant les phénols avec certaines β-dicétones.



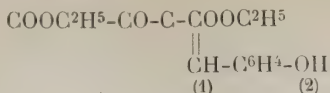
L'oxygène pyranique jouit dans ce cas de propriétés basiques caractéristiques et le chlorhydrate que nous avons isolé aurait pu n'être qu'un sel à l'oxygène de ce pyranol. Nous avons dû renoncer à cette interprétation, la saponification par la potasse aqueuse régénérant la presque totalité de l'aldéhyde salicylique, au lieu, comme nous l'espérions, de conduire à l'acide orthoxyhydroxycinnamique ou à un acide benzopyranoldicarbonique.

D'ailleurs, en rapprochant la condensation que nous avons effectuée d'une condensation analogue de Knœvenagel (2) entre l'acétylacétone et l'aldéhyde salicylique, où sous l'action de l'acide chlorhydrique il se forme également des produits chlorés d'addition de la salicylidèneacétylacétone obtenue, nous avons admis, dans notre cas, la formation d'un simple chlorhydrate très instable. Nous rappellerons d'ailleurs que la coumarine, par exemple, d'une constitution analogue, donne de même un bromhydrate excessivement instable (3).

(1) BULOW, *B.*, t. 34, p. 1189; 1901 et suivants.

(2) KNÖVENAGEL, *B.*, 1904, t. 37, p. 4499.

(3) EBBERT, *A.*, 226, — 347; 1884.

Salicylidènemonoxalacétate d'éthyle

1° On l'obtient très facilement en agitant une solution étherée de son chlorhydrate avec une solution aqueuse de carbonate ou de bicarbonate de potassium, jusqu'à ce que les eaux alcalines neutralisées par l'acide azotique ne précipitent plus par le nitrate d'argent. Par évaporation de la solution étherée, on obtient un produit exempt de chlore qui n'est autre que le salicylidènemonoxalacétate d'éthyle cherché et qui, recristallisé dans l'alcool étendu, fond à 91°. Sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

2° On peut également l'obtenir directement, par condensation de l'éther oxalacétique avec l'aldéhyde salicylique, en présence de pipéridine ou de diéthylamine.

On chauffe au bain-marie bouillant un mélange de 10 g. (1 mol.) d'éther oxalacétique et de 7 gr. (1 mol.) d'aldéhyde salicylique. On ajoute en une fois environ 10 à 15 gouttes de pipéridine et l'on continue à chauffer pendant une demi-heure. Au bout de quelques heures, la solution se prend en une masse cristalline que l'on essore facilement après addition d'une petite quantité d'alcool. On obtient ainsi un produit qui, recristallisé dans l'alcool étendu, fond également à 91°. Le mélange de ces cristaux et des cristaux précédents fond au même point; ils sont identiques.

Analyses. — Subst., 0^{gr},1960, 0^{gr},2112; CO², 0^{gr},4394, 0^{gr},4777; H²O, 0^{gr},0958, 0^{gr},1052; C 0/0, 61.14, 61.69; H 0/0, 5.46, 5.57 — calculé : C¹⁵H¹⁶O⁶ (= 292); C 0/0, 61.64; H 0/0, 5.46.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 189. — Sur la formation de dérivés indazyliques à partir de l'acide o.-hydrazobenzoïque, par M. P. CARRÉ

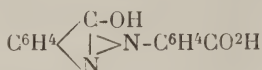
J'ai montré précédemment (1) que l'aldéhyde acide o.-azobenzoïque se transforme facilement en un composé (C¹⁴H⁸N²O²)², par le contact de l'eau, avec formation intermédiaire probable d'acide o.-hydrazobenzoïque; j'indiquais aussi que ce composé se forme en faible quantité quand on chauffe l'acide o.-hydrazobenzoïque. On

(1) P. CARRÉ, *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 1164, 1905.

l'obtient plus facilement et avec un meilleur rendement en traitant l'acide o.-hydrazobenzoïque par le pentachlorure de phosphore.

L'acide o.-hydrazobenzoïque (1 mol.) est mis en suspension dans l'oxychlorure de phosphore, puis additionné de pentachlorure de phosphore (2 à 3 mol.), par petites portions; le dégagement d'acide chlorhydrique commence à froid; on termine la réaction au bain-marie et l'on distille l'excès d'oxychlorure de phosphore dans le vide; les dernières traces de ce dernier peuvent être éliminées par un lavage à l'eau ou au benzène, le produit formé étant très peu soluble dans le benzène. Le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool. Nous discuterons le processus qui a pu donner naissance au composé $(C^{14}H^8N^2O^2)^2$, après avoir éclairci la constitution de ce dernier.

La saponification du corps $(C^{14}H^8N^2O^2)^2$ fournit de l'acide oxy-3-indazyl-benzoïque,



dont la constitution résulte des faits suivants :

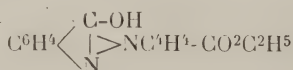
Oxydé par l'acide nitrique dilué de son volume d'eau, il fournit de l'acide o.-azobenzoïque



La régénération du corps $(C^{14}H^8N^2O^2)^2$, par déshydratation de cet acide oxy-indazylbenzoïque, montre, en outre, la présence d'un oxhydrile qui ne peut être situé que sur le noyau indazylique, position qui se trouve confirmée par l'obtention du même composé à partir de l'acide o.-hydrazobenzoïque.

Le composé $(C^{14}H^8N^2O^2)^2$ doit donc être une lactone de l'acide oxy-3-indazylbenzoïque.

La facilité avec laquelle cet acide oxy-indazylbenzoïque régénère la lactone ne m'a pas permis d'en préparer les dérivés de l'oxhydrile fixé sur le noyau indazylique. C'est ainsi que son éther éthylique;



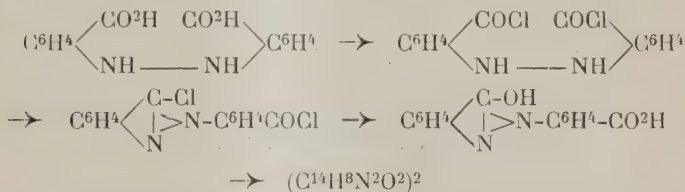
traité par l'isocyanate de phényle ne donne pas la phényluréthane correspondante, mais régénère la lactone en même temps qu'il se forme la phényluréthane éthylique. Le chlorure de benzoyle en

solution pyridique agit également comme déshydratant pour régénérer la lactone. Je n'insisterai pas sur la réaction du chlorure de benzoyle en liqueur alcaline qui paraît donner lieu à une réaction plus complexe qu'une simple benzoylation et que le manque de substance ne m'a permis d'approfondir. Comme on le verra plus loin la combustion du produit obtenu répond à la formule :



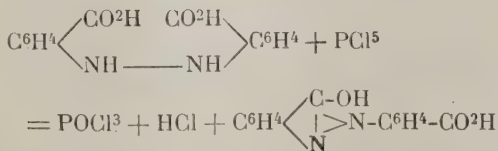
Quant à la transformation de l'acide o.-hydrazobenzoïque en lactone de l'acide oxy-indazyibenzoïque, sous l'influence du pentachlorure de phosphore, elle peut se comprendre de diverses façons :

On pourrait supposer qu'il se forme tout d'abord le chlorure de l'acide o.-hydrazobenzoïque, qui serait ensuite déshydraté pour donner le chlorure de l'acide chloro-indazylique, lequel après décomposition par l'eau conduirait à la lactone :



Mais ce processus est à rejeter; en effet, le contact de l'eau n'est pas nécessaire à la formation de la lactone, car, après élimination de l'excès d'oxychlorure de phosphore par le benzène sec, on obtient cette lactone par cristallisation du produit brut dans l'alcool absolu; de plus ces réactions seraient contraires aux propriétés des dérivés chloro.-3-indazyliques décrits par Fischer (1).

Le processus qui me paraît le plus vraisemblable est le suivant : dans une première phase le pentachlorure de phosphore déshydraterait l'acide o.-hydrazobenzoïque pour former de l'acide oxy-indazyibenzoïque



qui conduirait ensuite à la lactone; or, M. Freundler a montré

(1) E. FISCHER, *D. ch. G.*, t. 34, p. 795, 1901.

(communication particulière) pour d'autres dérivés indazyliques que cette dernière transformation se produit par l'intermédiaire d'un éther phosphorique de l'oxyhydrile indazylique ; il est fort probable qu'il en est de même ici.

L'acide oxy. 3-indazyllbenzoïque cristallise dans l'alcool en lamelles blanches fusibles à 228°, en se transformant en lactone.

Subst. 0^{gr},2925 ; CO², 0^{gr},7105 ; H²O, 0^{gr},109. Subst. 0^{gr},411. N, 40^{cc},1 à 16° 763 mm. — soit en centièmes : C, 65.88 ; H, 4.15 ; N, 11.3 — calculé : C, 66.14 ; H, 3.98 ; N, 11.02.

Son éther éthylique cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fusibles à 132° et se décompose à une température plus élevée en lactone et alcool éthylique.

Le dérivé C¹⁴H⁹N²O².O.COC⁶H⁵H²O, obtenu par benzylation en liqueur alcaline est très soluble dans l'alcool et dans l'acétone, presque insoluble dans le benzène, il fond vers 185°. Subst. 0^{gr},222 ; CO², 0^{gr},545 ; H²O, 0^{gr},086 — soit en centième, C, 67 ; H, 4.3 — calculé pour la formule précédente : C, 67.03 ; H, 4.25.

N° 190. — Sur un mode de formation des safranines symétriques ;
par MM. Ph. BARBIER et P. SISLEY.

Dans le cours de nos recherches sur les safranines isomères nous avons été amenés à expérimenter un mode d'obtention de ces colorants signalé par MM. Fischer et Hepp, qui consiste à condenser les paraminoazoïques sous l'influence de la chaleur. Ces savants opérant avec les paraminoazoïques du groupe naphthalénique obtinrent, mais avec de mauvais rendements, les substances connues sous les noms de *Rouge de naphyle*, *Rose de Magdala*, et *Bleu de naphyle*, qui sont de nature safranique.

Pour déterminer le genre d'isomérisation des safranines qui prennent naissance dans cette réaction, nous avons appliqué cette méthode aux paraminoazoïques du groupe benzénique, et nous avons étudié ainsi :

- 1° la condensation interne du paraminoazobenzène ;
- 2° la condensation interne du paraminoazotoluène dérivé de l'o.-toluidine ;
- 3° la condensation du paraminoazobenzène avec le benzène-azo- α -naphtylamine.

Ce sont les résultats de ce travail que nous faisons connaître dans ce mémoire.

1. — *Condensation interne du p.-aminoazobenzène. Formation d'anilidophénosatranine symétrique.*

Cette réaction s'effectue de la manière suivante :

On dissout 20 gr. de p.-aminoazobenzène et 23 gr. de chlorhydrate de p.-aminoazobenzène dans 100 gr. de phénol, et le mélange est maintenu entre 140° et 150°.

La masse primitivement jaune devient subitement violet rouge, puis passe au violet. Après une heure de chauffe environ on enlève le phénol par la vapeur d'eau. La dissolution violette est filtrée et précipitée par le sel ; le colorant séparé par filtration sur une plaque de Witt, est redissous et reprécipité de la même façon, jusqu'à ce que les eaux mères ne réagissent plus sur une dissolution de bichromate de potassium. Une dernière cristallisation le donne suffisamment pur pour l'analyse. C'est une poudre microcristalline noire, à reflets bronzés.

Nous avons dosé l'azote et le platine dans le chloroplatinate de cette substance et nous avons obtenu :

Pt 0/0.....	24.6	N 0/0.....	9.0
-------------	------	------------	-----

La théorie exige pour la formule $C^{24}H^{19}N^5.2HCl.PtCl^4$:

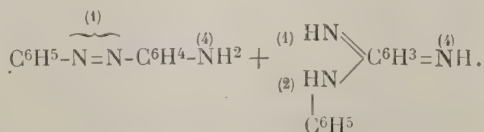
Pt 0/0	24.70	N 0/0	8.9
--------------	-------	-------------	-----

Ces résultats ne laissent aucun doute, et la matière colorante formée dans cette réaction est bien la phéno-afranine anilidée; de plus, elle offre tous les caractères des safranines symétriques.

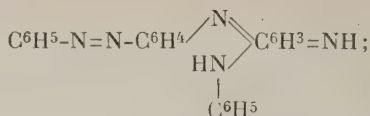
Cette nouvelle safranine ne peut guère être préparée que par ce procédé ; les tentatives que nous avons faites pour anilider directement la phénosafranine symétrique ont complètement échoué. En revanche la condensation du p.-aminoazobenzène la fournit avec d'excellents rendements.

L'anilidophénosafranine teint la soie et le coton mordancé en nuances violet bleu.

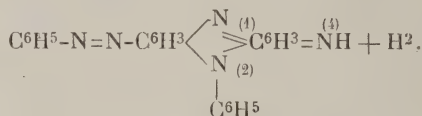
Il est aisé de se rendre compte du mécanisme de cette réaction en admettant qu'une des deux molécules de p-aminoazobenzène se transpose en anilidoquinonediimide et que la seconde réagit sur ce groupement nouveau; on a de la sorte en présence :



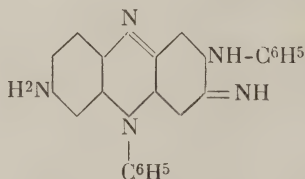
Il y a départ d' NH^3 aux dépens du groupe NH^2 du p.-amino-azobenzène et d'un atome d'H du groupe imide, ce qui donne dans une première phase :



puis dans une seconde phase, sous l'influence déshydrogénante de la fonction paraquinonique :



L'hydrogène rompt la liaison azoïque en créant un aminogène. tandis que le reste $\text{C}^6\text{H}^5\text{N}$ se fixe en ortho par rapport à la liaison paraquinonique, en donnant finalement l'anilidophénosafranine :

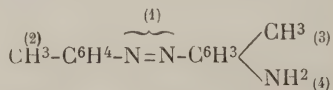


Dans l'opération que nous venons de décrire, on voit que le p.-aminoazoïque, dont nous nous sommes servis, possédait une position ortho libre par rapport à l'aminogène, ce qui a permis l'anilidation. Il y avait lieu de penser que, la même réaction s'effectuant sur un p.-amino-azoïque où cette position est substituée, on obtiendrait une safranine simple.

Pour vérifier cette déduction nous avons fait l'expérience sur le p.-amino-azotoluène. Comme la réaction est la même que précédemment, nous nous abstenons d'entrer dans les détails.

II. — Condensation interne du p.-amino-azotoluène.

Le p.-aminoazotoluène :



que nous avons employé a été obtenu par réaction du diazoïque de l'o.-toluidine sur l'o.-toluidine et transposition.

On dissout 22 gr. de p.-aminoazotoluène et 26 gr. de chlorhydrate de p.-aminoazotoluène dans 100 gr. de phénol et on chauffe progressivement, de manière à amener la température du mélange à 200°, que l'on maintient pendant 2 heures.

La réaction terminée on traite le produit comme il est dit plus haut, et toutes purifications faites, on obtient une matière cristalline rouge brun à reflets métalliques, soluble dans l'eau en rouge intense; dans l'alcool, en rouge également, mais la solution est fortement dichroïque.

Le chloroplatinate a donné à l'analyse les chiffres ci-dessous,

Pt 0/0.....	18.5	N 0/0.....	10.32
-------------	------	------------	-------

La théorie exige pour la formule $(C^{21}H^{20}N^4HCl)^2PtCl^4$:

Pt 0/0.....	18.2	N 0/0.....	10.5
-------------	------	------------	------

C'est la tolosafranine symétrique, car elle présente toutes les propriétés des safranines symétriques : ce résultat confirme pleinement nos prévisions.

Le rendement en matière colorante est moins élevé que dans l'expérience précédente; il se produit simultanément une matière violette, qu'un chauffage prolongé transforme en une matière rouge, et une substance jaune rougeâtre, qui nous a paru être l'oi.-azotoluène.

III. — Condensation du p.-aminoazobenzène et du benzène-azo- α -naphtylamine.

Cette condensation se réalise exactement comme les précédentes.

On emploie :

23 gr. de chlorhydrate de p.-aminoazobenzène,

25 gr. de benzène-azo- α -naphtylamine,

dissous dans 100 gr. de phénol. On chauffe lentement pendant 2 heures, de manière à porter la température du mélange à 180°. La masse prend une coloration violet rouge intense et, le phénol ayant été enlevé par la vapeur d'eau, il reste une solution rouge d'où l'on précipite la matière colorante, que l'on purifie aisément par cristallisation dans l'eau chaude. Cette réaction donne de bons rendements.

Ce nouveau colorant se présente, à l'état de chlorhydrate, sous forme de fines aiguilles brunes à reflets légèrement bronzés, solubles dans l'eau en rouge fuchsine; la solution dans l'alcool est très dichroïque.

L'analyse du chloroplatinate nous a donné

Pt 0/0.....	17.25	N 0/0.....	10 27
-------------	-------	------------	-------

La théorie exige pour la formule $(C^{22}H^{16}N^4HCl)^2PtCl_4$:

Pt 0/0.....	17.9	N 0/0.....	10.36
-------------	------	------------	-------

Ces chiffres correspondent à la composition d'une sufranine mixte, la naphthophénosafranine.

C'est un beau rouge, teignant la soie et le coton mordancé en nuances plus bleuâtres que les phéno- et tolosafranines. Comme les précédentes cette matière offre les caractères généraux des safranines symétriques.

On voit, d'après ce qui précède, que la condensation des p.-aminoazoïques sous l'influence de la chaleur donne exclusivement des safranines symétriques, et qu'il y a lieu d'ajouter cette méthode à celles peu nombreuses qui permettent d'obtenir cette variété de safranines isomères.

N° 191. — Nouveau mode de formation des safranines dissymétriques; par MM. Ph. BARBIER et P. SISLEY.

Jusqu'à présent, on ne connaît pas d'autre mode de préparation des safranines dissymétriques, que celui qui consiste à oxyder un mélange d'une molécule de p.-diamine avec deux molécules de monamine, dans des conditions déterminées. Encore cette réaction donne-t-elle un mélange de deux isomères, symétrique et dissymétrique, dont la séparation est très pénible, ainsi qu'on a pu en juger par nos publications antérieures sur ce sujet.

Nous avons trouvé une méthode qui conduit à la préparation des safranines dissymétriques exclusivement, et cette note a pour objet de faire connaître de quelle manière nous sommes arrivés à ce résultat.

On sait que les dérivés p.-amino-azoïques se transposent facilement et prennent la forme paraquinonique sous cette forme, dont les aptitudes réactionnelles sont très énergiques, ils réagissent sur les amines en donnant des colorants du groupe des aposafranines, safranines et indulines. Nous avons pensé que si les dérivés p.-diamino-azoïques étaient susceptibles de subir une pareille transposition, on obtiendrait des safranines par condensation avec les monamines.

Il suffit d'écrire les formules pour s'apercevoir que dans ce cas les safranines formées auraient la forme dissymétrique, à moins

d'une isomérisation, d'ailleurs improbable, la réaction étant très ménagée.

Nous avons donc fait les expériences suivantes :

1° Réaction de l'aniline sur le p.-diaminoazobenzène ;

2° Action de l'o.-toluidine sur le p.-diaminoazotoluène. Formation de tolosafranine dissymétrique.

Le mode opératoire très simple consiste à chauffer en vase clos, pendant 7 à 8 heures, à 150-160°, les chlorhydrates des bases en proportions calculées, di-sous dans 3 à 4 fois leur poids d'alcool à 94°. Le chauffage terminé, on verse le contenu de l'autoclave dans un ballon et on enlève par la vapeur d'eau tous les produits volatils. La dissolution aqueuse, fortement colorée est, après filtration, précipitée par le sel. La matière colorante est purifiée par un grand nombre de dissolutions et précipitations successives, suivie de cristallisation dans l'eau pure ou légèrement chlorhydrique.

I. — Action de l'aniline sur le paradiaminoazobenzène.

On introduit dans un autoclave émaillé :

28 gr. de chlorhydrate de p.-diaminoazobenzène,

13 gr. de chlorhydrate d'aniline,

150 cc. d'alcool à 94°;

et on chauffe pendant 8 heures à 160-170° ; on achève le traitement comme il a été dit plus haut.

Il se forme dans cette réaction deux colorants, que l'on sépare aisément en utilisant leur différence de solubilité dans les solutions salées. Le plus soluble est une belle matière colorante, d'un rouge intense, très dichroïque en solution alcoolique, donnant un chlorhydrate en petits cristaux vert sombre, cette substance ne se forme qu'en petite quantité ; nous n'avons pu l'analyser, mais nous avons cependant constaté qu'elle offrait les réactions de la phénosafra-nine dissymétrique.

Le second colorant, peu soluble dans la solution de sel, est une belle matière colorante violette, qui se précipite sous forme de poudre microcristalline de couleur foncée, avec reflets métalliques.

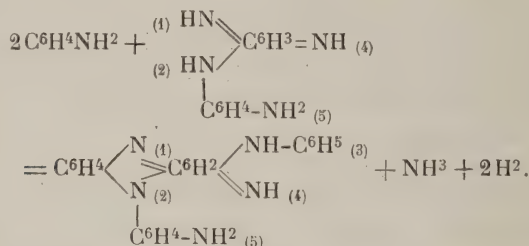
Le dosage du platine et de l'azote dans le chloroplatinate a donné :

Pt 0/0.....	24.73	N 0/0	8.78
-------------	-------	-------------	------

La théorie exige pour la formule $C^{24}H^{19}N^5, 2HCl, PtCl^4$:

Pt 0/0.....	24.70.	N 0/0	8.9
-------------	--------	-------------	-----

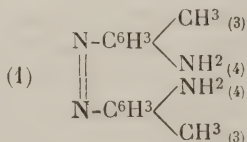
C'est l'anilidophénosafranine dissymétrique; nous avons décrit l'isomère symétrique dans notre dernier mémoire (1). Elle donne de belles nuances violet bleu sur soie, et sur coton mordancé au tannin et à l'émétique. La réaction qui engendre cette matière colorante est assez simple; on peut l'exprimer de la façon suivante, en admettant que le dérivé paradiamino-azoïque a pris la forme paraquinonique :



L'ammoniaque se dégage, mais l'hydrogène est employé à réduire partiellement soit la liaison azoïque, soit la liaison paraquinonique.

II. — Condensation de l'o.-toluidine avec le p.-diaminoazotoluène. Tolusatranine dissymétrique

Le p.-diaminoazotoluène a pour formule



C'est un corps non décrit jusqu'à présent. Nous l'avons préparé par réduction ménagée du dérivé p.-nitré de l'o.-toluidine; nous reviendrons dans une note spéciale sur ce dérivé pour en donner la préparation et les propriétés.

La réaction s'exécute comme plus haut. On chauffe en autoclave pendant 8 heures, à 160-170° la solution alcoolique renfermant :

30 gr. de dichlorhydrate de p.-diaminoazotoluène,

15 gr. de chlorhydrate d'o.-toluidine,

150 cc. d'alcool à 94°.

Après le traitement et les purifications indiqués à plusieurs reprises, nous avons obtenu une matière cristalline à reflets métal-

(1) Ph. BARBIER et P. SISLEY, *Bull. Soc. chim.*

liques, soluble dans l'eau en rouge vif; également en rouge dans l'alcool, avec un dichroïsme feu intense. Elle donne de superbes nuances rouges et roses sur soie et sur coton; toutefois les nuances sont plus bleutées que celles fournies par la phénosafranine correspondante.

Enfin cette safranine présente tous les caractères des safranines dissymétriques : conductivité électrique des solutions, action du chloroforme sur la dissolution à 10/0, etc.

Le chloroplatinate, en poudre cristallisée à éclat métallique, a donné à l'analyse :

Pt 0/0.....	18.3	N 0/0.....	10.41
-------------	------	------------	-------

La théorie exige pour la formule $(C^{21}H^{20}N^4, HCl)^2PtCl^4$:

Pt 0/0.....	18.2	N 0/0.....	10.51
-------------	------	------------	-------

C'est par l'étude approfondie de cette matière que nous avons été amenés à conclure que ce genre de condensation ne donnait que des safranines dissymétriques,

Ce mémoire clôt la série de nos recherches sur les safranines isomères.

N° 192. — Le dosage des sucres réducteurs ; par M. Gabriel BERTRAND.

Le dosage du glucose et, d'une manière plus générale, le dosage des sucres réducteurs — dosage auquel on peut ramener, par hydrolyse, celui des saccharides et des glucosides, — est un de ceux qu'on a le plus souvent à effectuer non seulement dans certains laboratoires scientifiques, mais encore dans les laboratoires qui ont pour objet l'examen des substances alimentaires ou le contrôle industriel des produits d'origine biologique.

Malheureusement, ce dosage, basé sur la réduction de l'oxyde de cuivre maintenu en dissolution alcaline, suivant une méthode proposée par Barreswill en 1844 (1), est un dosage essentiellement empirique. Il repose, en effet, non pas sur une réaction simple et précise, mais sur un ensemble de réactions complexes, encore mal définies, dues à l'action simultanée de l'oxyde de cuivre et de l'alcali sur le sucre réducteur. Au cours de ces réactions, le sucre est transformé surtout en acides, de sorte que la concentration du réactif en ses composants essentiels, cuivre et alcali, varie

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, t. 6, p. 301, 1844.

du commencement à la fin d'une même expérience; la vitesse de chacune des réactions se trouve ainsi modifiée d'une manière inconnue. On est donc conduit à opérer dans des conditions toujours comparables, choisies parmi les plus faciles à réaliser et les plus constantes et de dresser une table de concordance à l'aide de solutions de sucres purs prises comme types.

J'ai étudié d'une manière systématique les diverses conditions du dosage et les principales modifications, volumétriques ou pondérales, qui ont été proposées. Je suis arrivé ainsi à faire un choix parmi les formules de préparation du réactif, les diverses manières de l'employer et les façons de déterminer le poids de cuivre réduit. Ce choix fait du mode opératoire que je vais décrire, un des plus pratiques et des plus précis. Je le propose avec d'autant plus de confiance, qu'il possède la sanction de cinq années d'expérience au cours desquelles il a été employé avec succès par des commerçants et adopté avec satisfaction par plusieurs savants dans des recherches délicates (1).

Dans ce mode opératoire, on se sert comme réactifs de deux solutions, l'une de sulfate de cuivre pur, l'autre de sel de Seignette additionnée de soude, qu'on mélange au moment du besoin, suivant les indications de Soxhlet. Il est exact, en effet, que les réactifs préparés d'avance se modifient avec le temps et ne donnent plus alors de résultats concordants.

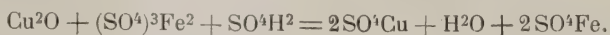
La durée d'ébullition, comptée à partir du moment où se dégagent les premières bulles de vapeur, est portée à trois minutes pour toutes les espèces de sucre. On avait recommandé de faire bouillir des temps variés suivant les sucres, par exemple : deux minutes pour le glucose et le lévulose, jusqu'à cinq minutes pour le lactose.

Cette manière d'opérer n'est pas bonne car elle diminue la précision des dosages dans le cas de certains mélanges. Le réactif, en effet, subit pour son propre compte une légère décomposition quand on le chauffe : on trouve toujours un peu plus de cuivre réduit après une plus longue ébullition. Or, dans le cas d'un mélange contenant, par exemple, du lactose avec ses produits de dédoublement, glucose et galactose, il faudrait faire bouillir cinq minutes à cause du premier sucre et comparer les chiffres obtenus

(1) Une description plus ou moins complète en a déjà été donnée, notamment par M. Wolff (sur le dosage du sucre, *Ann. et Revue de chimie analytique*, 1905) et par M. Gatin (recherches anatomiques et chimiques sur la germination des palmiers, *Thèse de Paris*, 1906).

avec ceux d'une table établie, pour les deux autres, après deux minutes seulement d'ébullition.

Quand la réaction est terminée, il faut connaître le poids de cuivre réduit. C'est ici que le mode opératoire diffère le plus de ceux qui sont généralement en usage. Au lieu de peser le cuivre à l'état d'oxyde ou de métal, on le dose volumétriquement à l'aide d'une méthode dont le principe a été indiqué autrefois par Mohr (1). Cette méthode consiste à traiter l'oxydure de cuivre par une solution acide de sulfate ferrique. L'oxydure se dissout à l'état de sulfate de cuivre ordinaire, tandis qu'une proportion correspondante de sel ferrique passe à l'état de sel ferreux :



On dose ce dernier au permanganate de potassium et l'on peut ainsi, en s'appuyant sur l'équation ci-dessus, calculer la quantité de cuivre qui a été précipitée par le sucre. Voici en détail comment on opère.

On commence par préparer les liqueurs suivantes :

A. — *Liqueur cuivrique.*

Sulfate de cuivre pur.....	40 gr.
Eau distillée, q. s. pour.....	1 litre

B. — *Liqueur alcaline.*

Sel de Seignette.....	200 gr.
Soude caustique, en plaques.....	150 gr.
Eau distillée, q. s. pour.....	1 litre

C. — *Liqueur ferrique.*

Sulfate ferrique.....	50 gr.
Acide sulfurique.....	200 gr.
Eau distillée, q. s. pour.....	1 litre

D. — *Liqueur permanganique.*

Permanganate de potassium.....	5 gr.
Eau distillée, q. s. pour.....	1 litre

La liqueur ferrique ne doit pas réduire le permanganate de potassium. On s'en assure en y ajoutant, avec précaution, de la liqueur oxydante : un faible changement de coloration doit apparaître déjà après quelques gouttes ; sinon, on verserait du perman-

(1) *Zeitschrift f. analyt. Chem.*, t. 12, p. 296-299, 1873.

ganate jusqu'à ce que ce résultat soit atteint; la liqueur ferrique serait alors prête pour l'usage.

Quand on veut doser la quantité de sucre contenue dans une solution, on prend une fiole conique d'Erlenmeyer de 125 à 150 cc. de capacité et l'on verse 20 cc. de la solution sucrée. Ces 20 cc. peuvent contenir jusqu'à 100 milligr. de sucre réducteur, mais il est préférable qu'ils en renferment un peu moins : c'est entre 10 et 90 milligr. que les résultats sont les plus précis (1).

On ajoute à la solution sucrée 20 cc. de liqueur cuprique, 20 cc. de liqueur alcaline et l'on chauffe jusqu'à l'ébullition qu'on maintient exactement 3 minutes. On évite une ébullition vive qui concentrerait trop le liquide.

Après les 3 minutes d'ébullition, on retire la fiole du feu, on laisse déposer un instant l'oxydure de cuivre et on passe le liquide surnageant à travers un filtre d'amiante. La couleur de ce liquide doit indiquer nettement la présence d'un excès de cuivre; s'il en était autrement, c'est que la quantité de sucre employée aurait été trop grande et il faudrait recommencer le dosage.

Pour la filtration, on se sert d'un tube à amiante genre Soxhlet, monté à l'aide d'un bouchon de caoutchouc sur une fiole en verre conique, pas trop épaisse, de 150 centimètres de capacité. On fait le vide dans la fiole par l'intermédiaire d'une tubulure latérale. Le tube à amiante a 14 centimètres de longueur totale. La partie supérieure, de 6 centimètres de longueur et de 17 millimètres environ de diamètre, est cylindrique. Ce tube est assez fortement étranglé pour retenir l'amiante et se prolonge, au-dessous de l'étranglement, par une partie tirée en cône, qui rentre dans le bouchon de caoutchouc. On obtient un bon filtre en opérant comme il suit : on choisit de l'amiante en grosses fibres, un peu dures et l'on en fait une pelote sphérique du diamètre du tube que l'on pousse jusqu'à l'étranglement, en la pressant un peu. Au-dessus, on place une petite couche d'amiante beaucoup plus fine, obtenue en broyant de l'amiante ordinaire, à fibres douces, avec de l'eau; on décante les parties les plus fines qu'on met à part; on jette la bouillie restante sur le tampon et on essore. Enfin, on termine la préparation du filtre en y faisant passer les portions les plus fines de l'amiante qu'on a séparées par broyage et décantation. La dernière couche ainsi obtenue, celle qui agit vraiment comme filtre, doit avoir au

(1) Si la quantité convenable de sucre est contenue dans un volume moindre de solution, on doit compléter les 20 cc. avec de l'eau versée directement dans la fiole conique; il est nécessaire que le volume final soit constant.

noins 2 à 3 millimètres d'épaisseur ; les deux premières, lui servent simplement de support, elles ont ensemble à peu près centimètre.

On doit veiller à ce que chaque couche ait une épaisseur régulière et une surface horizontale. Quand on a un peu d'habitude, il suffit de quelques instants pour préparer un très bon filtre d'amiant, pouvant servir à un très grand nombre de dosages (quelquefois plusieurs centaines).

Il est recommandable d'entraîner le moins possible l'oxydure de cuivre sur le filtre ; il y formerait un dépôt compact qui ne se dissoudrait plus avec toute la rapidité désirable dans la liqueur ferrique. Lorsque le liquide surnageant le précipité d'oxydure de cuivre a été séparé, on délaye le précipité dans un peu d'eau tiède ; on laisse déposer encore une fois et on décante le liquide de lavage sur le filtre. La fiole à filtration est alors vidée et rincée ; elle est prête à servir à la seconde partie de l'opération c'est-à-dire au dosage du cuivre réduit.

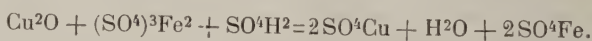
Ce dosage s'effectue d'une manière très simple et très rapide. On dissout l'oxydure de cuivre dans la liqueur ferrique ajoutée peu à peu, en remuant, en quantité suffisante 5, 10, 20 cc.

Le précipité passe instantanément du rouge vif au bleu noir, puis donne une solution limpide d'un beau vert d'eau. On verse cette solution sur le filtre pour dissoudre au passage la petite quantité d'oxydure qui y est retenue. Si celle-ci tarde trop à disparaître, on délaie un peu, avec un agitateur, la couche superficielle du filtre, pour augmenter les points de contact avec la liqueur ferrique et on modère en même temps la vitesse de la filtration, en cessant de faire le vide. S'il est nécessaire, on ajoute encore quelques centimètres cubes de liqueur ferrique (1). Enfin, quand tout l'oxydure est dissout, on lave la fiole d'Erlenmeyer et le filtre avec de l'eau distillée, puis on titre le liquide rassemblé dans la fiole à filtration avec le permanganate. Le virage est extrêmement net et se distingue aussi bien à la lumière artificielle qu'en plein jour : la couleur passe du vert au rose avec une seule goutte de permanganate en excès ; souvent, une partie notable de la dernière goutte de liqueur oxydante est utilisée pour terminer la transformation du sel ferreux en sel ferrique et il ne

(1) Il peut arriver, après un assez grand nombre d'opérations que des poussières accumulées noircissent la partie supérieure du filtre d'amiant. On enlève alors avec précaution la couche filtrante, on la sèche, on la calcine, puis on la remet en place.

reste plus que juste assez de permanganate pour compenser la teinte verte du liquide ; celui-ci semble alors se décolorer brusquement ; si on ajoute une goutte de plus, on obtient une coloration rose intense.

La durée totale des opérations est de 15 à 20 minutes. Pour le calcul, on voit d'après l'équation :



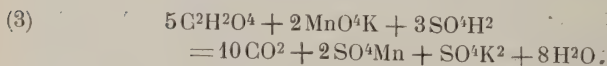
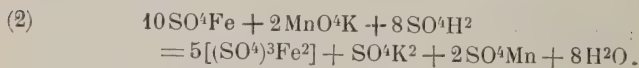
déjà donnée que deux atomes de cuivre précipités par le sucre réducteur correspondant à deux molécules de sulfate ferreux, c'est-à-dire à deux atomes de fer à oxyder par le permanganate. Il n'y a donc qu'à multiplier le titre en fer de la solution de permanganate par le rapport :

$$\frac{63,6}{55,9} = 1,1377$$

pour avoir son titre en cuivre. On trouve ensuite dans l'un des tableaux annexés à ce travail la correspondance entre les poids de cuivre et ceux des principaux sucres réducteurs.

Je me sers avec préférence de l'oxalate d'ammonium pour le titrage du permanganate. C'est un sel qui n'est ni efflorescent, ni hygroscopique et très facile à se procurer à l'état pur. On en pèse 250 milligr. (ou une quantité voisine) qu'on met dans un Bécherglass ou une capsule de porcelaine avec 50 ou 100 cc. d'eau et un ou deux centimètres cubes d'acide sulfurique pur ; on chauffe vers 60-80° et l'on verse la solution de permanganate jusqu'à coloration rose (environ 22 centimètres). L'ammoniaque du sel n'intervient pas, mais seulement l'acide oxalique (2).

Or, d'après les réactions ci-dessous :



une molécule d'acide oxalique ou, ce qui revient au même, une molécule d'oxalate d'ammonium cristallisée $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 \cdot 2\text{NH}^3 + \text{H}^2\text{O}$ (poids moléculaire 142,1) équivaut à 2 Fe, soit, d'après l'équation (1), à 2 Cu.

(1) On pourrait également se servir d'acide oxalique, mais ce corps cristallisé avec 2 molécules d'eau est efflorescent et ne présente pas, en conséquence, les garanties de son sel ammoniacal.

En multipliant le poids d'oxalate par $\frac{63,6 \times 2}{142,1}$ ou 0,8951 on a la quantité de cuivre qui correspond au volume de solution de permanganate employé pour amener la coloration rose.

En chiffres ronds, un litre de solution de permanganate équivalait à 10 gr. de cuivre (1).

Les tableaux de correspondance annexés à ce mémoire ont été établis de 10 en 10 milligr. (sauf pour le dioxyacétone), avec des solutions de sucres purs au titre de 5 gr. par litre.

On a pris comme :

1° Hexoses : le glucose, le mannose, le galactose, le sorbose et aussi le sucre interverti ;

2° Pentoses : le xylose et l'arabinose naturels ;

3° Triose : la dioxyacétone ;

4° Saccharoses : le maltose et le sucre de lait.

La dioxyacétone, obtenue par oxydation de la glycérine à l'aide de la bactérie du sorbose (2) a été cristallisée deux fois dans l'eau pure.

Le xylose a été préparé par ébullition des coques de noyaux d'abricots avec de l'acide chlorhydrique à 5 0/0 (3) et l'arabinose par la méthode de Kiliani (4). On les a recristallisés, le premier dans l'alcool à 95°, le second dans l'eau, jusqu'à pouvoir rotatoire constant (déterminé sur la solution aqueuse à 10 0/0 environ). On a purifié de même le glucose (Soxhlet) par recristallisation dans l'alcool méthylique, le mannose (de l'ivoire végétal), le galactose (du sucre de lait), le sorbose (3), le maltose et le lactose par recristallisation dans l'eau.

On a adopté l'eau pour le maltose, malgré les grandes pertes que l'emploi de ce dissolvant occasionne à chaque opération, parce que c'était là le seul moyen rapide d'éliminer totalement les dex-
trines.

Pour les pesées, on desséchait les prises d'essai dans le vide sur l'acide sulfurique, à la température de +30° jusqu'à poids constant. Dans le cas du maltose et du sucre de lait, on a donc opéré sur des hydrates ; on a tenu compte alors de la molécule d'eau de cristallisation en prenant un poids plus fort ; tous les tableaux sont ainsi rapportés à des sucres anhydres.

(1) En effet $10 \text{ Cu} : \text{Mn}^2\text{O}^*\text{K}^2 :: 636 : 316,3$ ou 2.010.

(2) Gabriel BERTRAND, *Bull. Soc. chim.*, 5^e série, t. 19, p. 502, 1898.

(3) Gabriel BERTRAND, le Xylose, *thèse de Paris*, 1894.

(4) *D. ch. G.*, t. 19, p. 3029, 1886.

On a déterminé par l'expérience seulement les points principaux, de 10 en 10 milligr., chaque dosage étant fait plusieurs fois et par deux personnes différentes au moins. On a calculé ensuite les rapports $\frac{\text{sucre réducteur}}{\text{cuivre précipité}}$, pour rendre les écarts plus sensibles, reporté ces rapports sur du papier quadrillé et construit la courbe d'où les chiffres définitifs ont été tirés.

Pour quelques sucres, dont le dosage est peu fréquent, on n'a pas cru nécessaire d'établir les tableaux de milligramme en milligramme. En cas de besoin, il suffira d'interpoler.

Enfin, en raison de l'extrême ressemblance des tableaux relatifs au glucose et au sucre interverti, on s'est dispensé d'établir un tableau spécial pour le lévulose; il est d'ailleurs très rare qu'on ait à doser une solution de ce sucre pur. Si un tel cas se présentait, on pourrait se contenter des chiffres donnés pour le sucre interverti (1).

Glucose.

$$\text{Quatrième cristallisation } [\alpha]_D = \frac{+4^{\circ},07 \times 51^{\text{ce}},1}{1^{\text{sr}},960 \times 2d} = 52^{\circ}.$$

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
10	20,4	30	59,1
11	22,4	31	60,9
12	24,3	32	62,8
13	26,3	33	64,6
14	28,3	34	66,5
15	30,2	35	68,3
16	32,2	36	70,1
17	34,2	37	72,0
18	36,2	38	73,8
19	38,1	39	75,7
20	40,1	40	77,5
21	42,0	41	79,3
22	43,9	42	81,1
23	45,8	43	82,9
24	47,7	44	84,7
25	49,6	45	86,4
26	51,5	46	88,2
27	53,4	47	90,0
28	55,3	48	91,8
29	57,2	49	93,6

(1) Je tiens à remercier ici MM. Agulhon, Gatin et Weisweiller de l'aide obligeante qu'ils m'ont apportée dans l'exécution de ces tableaux.

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
50	95,4	76	139,6
51	97,1	77	141,2
52	98,9	78	142,8
53	100,6	79	144,5
54	102,3	80	146,1
55	104,1	81	147,7
56	105,8	82	149,3
57	107,6	83	150,9
58	109,3	84	152,5
59	111,1	85	154,0
60	112,8	86	155,6
61	114,5	87	157,2
62	116,2	88	158,8
63	117,9	89	160,4
64	119,6	90	162,0
65	121,3	91	163,6
66	123,0	92	165,2
67	124,7	93	166,7
68	126,4	94	168,3
69	128,1	95	169,9
70	129,8	96	171,5
71	131,4	97	173,1
72	133,1	98	174,6
73	134,7	99	176,2
74	136,3	100	177,8
75	137,9		

Sucre interverti.

Solution à 0,5 0/0 obtenue en hydrolisant 4 gr. 750 de saccharose dissous dans 50 cc. d'HCl à 2 0/0 par chauffage à 100 degrés pendant 10 à 15 minutes, puis laissant refroidir, neutralisant et diluant à un litre.

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
10	20,6	22	44,2
11	22,6	23	46,1
12	24,6	24	48,0
13	26,5	25	49,8
14	28,5	26	51,7
15	30,5	27	53,6
16	32,5	28	55,5
17	34,5	29	57,4
18	36,4	30	59,3
19	38,4	31	61,1
20	40,4	32	63,0
21	42,3	33	64,8

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
34	66,7	68	125,9
35	68,5	69	127,5
36	70,3	70	129,2
37	72,2	71	130,8
38	74,0	72	132,4
39	75,9	73	134,0
40	77,7	74	135,6
41	79,5	75	137,2
42	81,2	76	138,9
43	83,0	77	140,5
44	84,8	78	142,1
45	86,5	79	143,7
46	88,3	80	145,3
47	90,1	81	146,9
48	91,9	82	148,5
49	93,6	83	150,0
50	95,4	84	151,6
51	97,1	85	153,2
52	98,8	86	154,8
53	100,6	87	156,4
54	102,3	88	157,9
55	104,0	89	159,5
56	105,7	90	161,1
57	107,4	91	162,6
58	109,2	92	164,2
59	110,9	93	165,7
60	112,6	94	167,3
61	114,3	95	168,8
62	115,9	96	170,3
63	117,6	97	171,9
64	119,2	98	173,4
65	120,9	99	175,0
66	122,6	100	176,5
67	124,2		

Mannose.

Troisième cristallisation : $[\alpha]_D = \frac{+3^{\circ},48 \times 25 \text{ cc.}}{1^{\text{gr}},250 \times 5 \text{ d}} = + 13^{\circ}92 \text{ (à } + 21^{\circ} \text{)}.$

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
10	20,7	60	113,3
20	40,5	70	130,2
30	59,5	80	146,9
40	78,0	90	163,3
50	95,9	100	179,4

Galactose.

Cinquième cristallisation : $[\alpha]_D = \frac{+16^{\circ},03 \times 25 \text{ cc.}}{2^{\text{gr}},500 \times 2 \text{ d}} = +80^{\circ},16 \text{ (à } +20^{\circ})$.

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
10	19,3	50	91,2
11	21,2	51	92,9
12	23,0	52	94,6
13	24,9	53	96,3
14	26,7	54	98,0
15	28,6	55	99,7
16	30,5	56	101,5
17	32,3	57	103,2
18	34,2	58	104,9
19	36,0	59	106,6
20	37,9	60	108,3
21	39,7	61	110,0
22	41,6	62	111,6
23	43,4	63	113,3
24	45,2	64	115,0
25	47,0	65	116,6
26	48,9	66	118,3
27	50,7	67	120,0
28	52,5	68	121,7
29	54,4	69	123,3
30	56,2	70	125,0
31	58,0	71	126,6
32	59,7	72	128,3
33	61,5	73	130,0
34	63,3	74	131,5
35	65,0	75	133,1
36	66,8	76	134,8
37	68,6	77	136,4
38	70,4	78	138,0
39	72,1	79	139,7
40	73,9	80	141,3
41	75,6	81	142,9
42	77,4	82	144,6
43	79,1	83	146,2
44	80,8	84	147,8
45	82,5	85	149,4
46	84,3	86	151,1
47	86,0	87	152,7
48	87,7	88	154,3
49	89,5	89	156,0

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
90	157,6	96	167,2
91	159,2	97	168,8
92	160,8	98	170,4
93	162,4	99	172,0
94	164,0	100	173,6
95	165,6		

Sorbose.

$$\text{Troisième cristallisation : } [\alpha]_D = \frac{-10^{\circ},70 \times 25 \text{ cc.}}{1^{\text{gr}},250 \times 5 d} = -42^{\circ},80 (\text{à } +20^{\circ},5).$$

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
10	15,4	60	88,4
20	30,5	70	102,3
30	45,3	80	115,9
40	59,9	90	129,4
50	74,2	100	142,8

Xylose.

$$\text{Neuvième cristallisation : } [\alpha]_D = \frac{+4^{\circ},03 \times 30^{\text{cc}},1}{2,994 + 2d,2} = +18^{\circ},84 (\text{à } +19^{\circ}).$$

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
10	20,1	60	113,2
20	39,6	70	130,6
30	58,7	80	147,6
40	77,3	90	164,2
50	95,4	100	180,5

Arabinose.

$$\text{Troisième cristallisation : } [\alpha]_D = \frac{+20^{\circ},32 \times 25 \text{ cc.}}{2^{\text{gr}},500 \times 2 d} = +102^{\circ},65 (\text{à } +18^{\circ}).$$

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
10	21,2	60	119,3
20	41,9	70	137,5
30	62,0	80	155,3
40	81,5	90	172,7
50	100,6	100	189,8

Dioxyacétone.

Deuxième cristallisation : $[\alpha]_D = 0$.

Sucre en milligrammes.	Cuivre en milligrammes.
10	13,0
25	34,3
50	69,8

Maltose.

Troisième cristallisation : $[\alpha]_D = \frac{+26^{\circ},10 \times 25 \text{ cc.}}{2^{\text{gr}},500 \times 2 \text{ d}} = +130^{\circ},5 \text{ (à } +20^{\circ})$.

Ce pouvoir rotatoire se rapporte au sucre hydraté : $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + \text{H}^2\text{O}$,
le tableau ci-dessous au sucre anhydre.

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
10	11,2	48	52,8
11	12,3	49	53,9
12	13,4	50	55,0
13	14,5	51	56,1
14	15,6	52	57,1
15	16,7	53	58,2
16	17,8	54	59,3
17	18,9	55	60,3
18	20,0	56	61,4
19	21,1	57	62,5
20	22,2	58	63,5
21	23,3	59	64,6
22	24,4	60	65,7
23	25,5	61	66,8
24	26,6	62	67,9
25	27,7	63	68,9
26	28,9	64	70,0
27	30,0	65	71,1
28	31,1	66	72,2
29	32,2	67	73,3
30	33,3	68	74,3
31	34,4	69	75,4
32	35,5	70	76,5
33	36,5	71	77,6
34	37,6	72	78,6
35	38,7	73	79,7
36	39,8	74	80,8
37	40,9	75	81,8
38	41,9	76	82,9
39	43,0	77	84,0
40	44,1	78	85,1
41	45,2	79	86,1
42	46,3	80	87,2
43	47,4	81	88,3
44	48,5	82	89,4
45	49,5	83	90,4
46	50,6	84	91,5
47	51,7	85	92,6

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
86	93,7	94	102,2
87	94,8	95	103,2
88	95,8	96	104,2
89	96,9	97	105,3
90	98,0	98	106,3
91	99,0	99	107,4
92	100,1	100	108,4
93	101,1		

Lactose.

Cinquième cristallisation : $[\alpha]_D = \frac{+13^{\circ},63 \times 50 \text{ cc.}}{2^{\text{gr}},500 \times 5 d} = +54^{\circ}5$ (à 19°). Ce

pouvoir rotatoire se rapporte au sucre hydraté : $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + \text{H}^2\text{O}$, le tableau au sucre anhydre.

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
10	14,4	39	54,1
11	15,8	40	55,4
12	17,2	41	56,7
13	18,6	42	58,0
14	20,0	43	59,3
15	21,4	44	60,6
16	22,8	45	61,9
17	24,2	46	63,3
18	25,6	47	64,6
19	27,0	48	65,9
20	28,4	49	67,2
21	29,8	50	68,5
22	31,1	51	69,8
23	32,5	52	71,1
24	33,9	53	72,4
25	35,2	54	73,7
26	36,6	55	74,9
27	38,0	56	76,2
28	39,4	57	77,5
29	40,7	58	78,8
30	42,1	59	80,1
31	43,4	60	81,4
32	44,8	61	82,7
33	46,1	62	83,9
34	47,4	63	85,2
35	48,7	64	86,5
36	50,1	65	87,7
37	51,4	66	89,0
38	52,7	67	90,3

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.	Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
68	91,6	85	112,9
69	92,8	86	114,1
70	94,1	87	115,4
71	95,4	88	116,6
72	96,6	89	117,9
73	97,9	90	119,1
74	99,1	91	120,3
75	100,4	92	121,6
76	101,7	93	122,8
77	102,9	94	124,0
78	104,2	95	125,2
79	105,4	96	126,5
80	106,7	97	127,7
81	107,9	98	128,9
82	109,2	99	130,2
83	110,4	100	131,4
84	111,7		

N° 193. — Sur la toxicité de quelques terres rares; leur action sur diverses fermentations; par M. Alexandre HÉBERT.

Les principales terres rares et leurs composés ont été étudiés jusqu'ici au point de vue de leurs propriétés physiques et chimiques; mais il n'y a eu que peu ou pas de recherches biologiques exécutées sur ces mêmes corps. Nous avons pensé à combler cette lacune en opérant d'abord sur les terres rares les plus répandues ou les plus faciles à obtenir pures, et nous les avons employées à l'état de sulfates qui sont, parmi leurs sels, les plus complètement étudiés. Nous avons exécuté nos recherches avec les sulfates de thorium, $\text{SO}_4\text{Th}, 8\text{H}_2\text{O}$; de cerium $\text{SO}_4\text{Ce}, 6\text{H}_2\text{O}$; de lanthane $(\text{SO}_4)_3\text{La}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, et de zirconium $4\text{SO}_3 \cdot 2\text{ZrO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

I

Nous avons cherché à fixer la toxicité de ces sels en la comparant avec celle d'une solution de bichlorure de mercure et en expérimentant sur divers types d'animaux : cobayes, grenouilles et poissons.

Nous n'insisterons pas ici sur cette partie physiologique qui prendra place dans un autre recueil (1) et nous n'en donnerons que les conclusions. On a constaté que, tandis que le bichlorure

(1) *Journal de physiologie et de pathologie générales*, 1907.

de mercure, administré en injections sous-cutanées, amenait la mort après 24 heures, à la dose de 8 milligr. par kilo d'animal pour les cobayes et de 40 milligr. pour les grenouilles, les sulfates de thorium, cerium, lanthane et zirconium, administrés de la même façon, ne produisaient aucun effet apparent, même en poussant aux doses de 80 et de 160 milligr. par kilo d'animal. Pour les cobayes, sinon pour tous les mammifères, et pour les batraciens, tout au moins pour les grenouilles, les sulfates des terres rares expérimentées ne sont donc pas d'une toxicité bien élevée, et qui n'est, en aucun cas, comparable à celle du bichlorure de mercure.

Les expériences sur les poissons ont été faites sur des vérons en mettant ces animaux dans les solutions à essayer, en disposant aussi une expérience témoin dans l'eau distillée et une autre avec une solution de chlorure de sodium à titre très élevé pour être sûr que la mort, quand elle survenait, n'était pas due à une trop grande minéralisation de l'eau dans laquelle vivaient les poissons. On a vu que, dans l'eau distillée seule ou minéralisée à la dose excessive de 5 gr. de chlorure de sodium par litre, les vérons, qui sont cependant des poissons d'eau douce, ont parfaitement résisté pendant 24 heures. Le bichlorure de mercure s'est montré extraordinairement toxique, les poissons ayant agonisé presque de suite, même à une dose de $1/10.000^e$. Les sulfates des terres rares expérimentés, à cette même dose, n'ont pas produit d'effet sensible; mais dès la teneur de $1/2$ gr. par litre, ils produisent tous un effet plus ou moins rapidement funeste et qui se différencie nettement suivant le métal contenu dans le sel mis en expérience. C'est ainsi que la toxicité, d'après l'aspect des poissons et la rapidité de la mort, paraît suivre l'ordre ci-après : zirconium, thorium, cerium, lanthane, les premiers étant les plus nocifs; elle semble bien proportionnelle à la concentration de la solution de ces sels.

II

Voulant étudier la toxicité de ces mêmes sels sur les végétaux, nous nous sommes adressé dans ce but à des graines bien germées, mais dont les cotylédons n'étaient pas encore épuisés, ces graines appartenant à trois types principaux de plantes : légumineuses : pois; céréales : blé; oléagineuses : colza. Ces graines étaient sorties de l'eau distillée où elles germaient et transplantées dans des solutions à teneurs croissantes des sels mis à l'étude. On conservait dans tous les cas des témoins à eau distillée seule

et on mettait aussi en comparaison des cultures des mêmes graines dans des solutions de bichlorure de mercure.

Les cultures étaient faites dans de petites cuvettes plates et on y ajoutait tous les jours la quantité voulue d'eau distillée pour y maintenir un volume constant de liquide, en sorte que les solutions ne se concentraient jamais d'une façon trop marquée.

Les résultats obtenus montrent que, tandis que le bichlorure de mercure est toxique pour toutes ces plantes, déjà même au 1/10.000^e, les sulfates de thorium, cerium, lanthane et zirconium les laissent indemnes, même à des concentrations du 1/1.000^e; ils ne commencent à agir qu'à la teneur de 3/1.000^e et sont nettement nocifs dès la dose de 5/1.000^e, surtout dans le cas du sulfate de zirconium. Tous les genres de plantes expérimentées sont d'ailleurs passibles des mêmes observations. La toxicité des sels des terres rares étudiées, d'après l'aspect des plantules, semble suivre le même ordre que pour les poissons : zirconium, thorium, cerium et lanthane.

III

Possédant ainsi des notions sur la toxicité de ces terres rares sur les animaux et les végétaux, il était intéressant de connaître leur action sur les organismes inférieurs et notamment sur les ferments figurés ou solubles. A ce sujet, nous avons essayé méthodiquement l'action de ces sels sur un type de champignons : l'*aspergillus niger*; sur un type de ferment figuré : la levure de bière; et sur deux types de ferments solubles : la diastase et l'émulsine, en faisant nos cultures dans les milieux reconnus les plus favorables au développement de ces ferments et en conservant partout une culture témoin, n'ayant reçu aucune addition de sel à essayer. Nous avons choisi ces divers types de ferments comme étant des plus faciles à cultiver et donnant en milieu convenable des produits faciles à reconnaître ou à doser assez exactement.

L'*aspergillus niger* a étéensemencé sur du liquide de Raulin; la levure de bière sur une solution de glucose à 5 0/0; enfin on a fait agir la diastase et l'émulsine respectivement sur l'empois d'amidon à 5 0/0 et sur une solution d'amygdaline à 2 0/0. Dans chacun de ces essais, on a ajouté des sulfates de thorium, cerium, lanthane et zirconium en quantité correspondante aux teneurs de 0^{gr},25, 0^{gr},50, 1 gr., 2 gr., 5 gr. et 10 gr. par litre de liquide.

Cette addition déterminait, dans le cas de la liqueur de Raulin, un trouble plus ou moins intense par suite des composés insolubles qui se formaient; mais nous avons pensé que le phénomène

serait néanmoins proportionnel à la quantité des terres rares, la partie dissoute étant aussi proportionnelle à la quantité ajoutée.

Les cultures, exécutées avec les précautions d'usage, étaient mises à l'étuve à 30°. Après un temps suffisant, on appréciait l'effet produit de la façon suivante : les récoltes d'*aspergillus* étaient recueillies, séchées et pesées ; dans le cas de la levure, on déterminait le glucose fermenté par la différence de poids due à la perte de l'acide carbonique ; pour la diastase, on dosait le glucose formé ; enfin, pour l'émulsine, on constatait à l'odorat s'il y avait eu ou non formation d'acide cyanhydrique. Ces diverses séries d'expériences, faites sur 20 cm. cubes de liquide de culture, nous ont donné entre autres les résultats ci-dessous :

QUANTITÉ de sel ajouté par litre.		ASPERGILLUS. — Poids recueilli.	LEVURE. — Glucose fermenté 0/0.	DIASTASE. — Amidon saccharifié 0/0.	EMULSINE. — Acide cyanhydrique.
Témoin.		320 ^{mgr}	93,8	43,5	Odeur forte.
Sulfate de thorium.	0 ^{gr} 25	360	6,1	42,8	Odeur faible.
	0,50	370	10,2	42,8	Id.
	1	350	4,0	9,5	Id.
	2	4	4,0	0,0	Traces.
	10	0	4,0	0,0	Odeur nulle.
			10,2	0,0	Id.
Sulfate de cérium.	0,25	310	93,8	53,7	Odeur forte.
	0,50	360	97,9	55,5	Id.
	1	350	97,9	51,9	Id.
	2	190	91,8	52,0	Id.
	5	180	97,9	54,5	Id.
		120	100,0	54,5	Id.
Sulfate de lanthane.	0,25	330	87,7	59,0	Odeur forte.
	0,50	340	87,7	59,0	Id.
	1	320	81,6	59,0	Id.
	2	360	93,8	59,0	Id.
	5	240	93,8	58,3	Id.
		230	87,7	60,7	Id.
Sulfate de zirconium.	0,25	330	81,6	5,5	Odeur faible.
	0,50	330	4,0	0,0	Odeur nulle.
	1	330	0,0	0,0	Id.
	2	320	6,1	0,0	Id.
	5	210	4,0	0,0	Id.
		0	4,0	0,0	Id.

En résumé, ces expériences établissent que les sulfates de thorium et de zirconium sont nocifs pour les organismes inférieurs, notamment pour la levure de bière et pour la diastase et l'émulsine, à des doses très faibles de 0^{gr},5 ou de 1 gr. par litre. Leur toxicité est, sous ce rapport, comparable à celle du bichlorure de mercure. Les sulfates de cerium et de lanthane ne paraissent pas

avoir d'action sensible sur ces organismes, même à des teneurs relativement élevées, allant jusqu'à 5 ou 10 gr. par litre.

IV

Conclusions générales. — Nos recherches, portant sur les sulfates de thorium, cerium, lanthane et zirconium, montrent que les animaux supérieurs : cobayes et grenouilles, sont peu ou pas sensibles à l'action de doses faibles de ces sels. Les poissons, au contraire, vivant dans des solutions de ces sulfates, sont frappés à partir de la dose de $1/5.000^{\circ}$ qui amène un résultat fatal plus ou moins rapidement, selon la nature du métal du sel mis en expérience.

Les plantes sont moins sensibles que les poissons à l'action de ces sels ; elles ne sont atteintes que quand elles croissent dans des solutions à $3/1.000^{\circ}$ et ne meurent après quelques jours que dans des solutions à $5/1.000^{\circ}$, les divers genres de plantes : légumineuses, céréales et oléagineuses, étant passibles des mêmes observations.

Pour les organismes inférieurs : *aspergillus niger*, et notamment pour les ferments figurés ou solubles : levure de bière, diastase et émulsine, la toxicité des sulfates de zirconium et de thorium est comparable à celle du bichlorure de mercure, tandis que les sulfates de cerium et de lanthane ne semblent pas avoir d'action sur ces organismes, même à des teneurs relativement élevées.

Il est d'ailleurs vraisemblable que les sels de ces terres rares, autres que les sulfates, jouissent de propriétés analogues, quand ils sont employés en proportion correspondante.

Il ne semble y avoir aucune relation entre le poids atomique des terres rares et leur pouvoir toxique, ces poids atomiques étant :

232,5 pour le thorium.

140 pour le cérium.

138 pour le lanthane.

90,7 pour le zirconium.

et les deux extrêmes seuls ayant, dans divers cas, une toxicité marquée.

Enfin, il y aura lieu de rechercher si les propriétés que nous signalons pour les sels des terres rares étudiées s'exercent aussi sur les ferments pathologiques ; ce qui, en cas d'affirmative, permettrait de doter la médecine et la chirurgie de nouveaux agents antiseptiques.

N° 194. — Partage des acides entre les textiles et l'eau ;
 par **MM. Léo VIGNON et J. MOLLARD.**

Nous avons étudié dans un système formé d'eau, textiles, acides, la répartition des acides entre les textiles et l'eau.

Nos expériences ont porté sur les textiles en fils : soie écrue, soie décreusée, laine blanche dégraissée, coton débouilli, et sur les acide sulfurique et chlorhydrique. Nous avons fait varier les proportions relatives des textiles, des acides, de l'eau, la durée et la température du contact.

Préparation des solutions acides.

				Teneur exacte déterminée par titration directe.
a)	Solution aqueuse à environ	1 0/0	SO_4H_2	1,015 0/0
b)	—	—	1 0/00 —	0,9844 0/00
c)	—	—	1 0/0 HCl	1,089 0/0
d)	—	—	1 0/00 —	1,17637 0/00

Préparation des textiles.

On a pesé exactement et séparément à la température ordinaire 4 échantillons d'environ 10 grammes des textiles suivants en écheveaux de fils :

Soie écrue des Cévennes (10 écheveaux d'un gr. environ) ;

Soie décreusée des Cévennes (10 écheveaux d'un gr. environ) ;

Coton débouilli (10 écheveaux d'un gr. environ) ;

Laine blanche dégraissée (10 écheveaux d'un gr. environ).

**I. — Action des textiles sur les solutions hydroacides
 diversement étendues.**

Chacun des 4 échantillons de textiles est immergé dans une des solutions acides *a*, *b*, *c*, *d*. Les textiles sont lissés dans les bains, également, pendant une heure, à la température ordinaire. Au bout de ce temps, les écheveaux sont tordus au-dessus du bain, en recueillant le liquide exprimé et le joignant au bain. Le volume de ce bain est mesuré, l'acide titré et le textile séché à la température ordinaire.

Le dosage de l'acide avant et après l'action du textile permet d'obtenir les nombres suivants :

- K, poids d'acide (SO^4H^2 ou HCl) en grammes dans 100 grammes de solution aqueuse acide *avant traitement*.
 K_1 , poids d'acide en grammes dans 100 grammes de solution aqueuse acide *après traitement*.
 K_2 , poids d'acide en grammes fixé par 100 grammes de textile *acidé*, pesé sec à la température ordinaire (non compris l'acide du liquide retenu mécaniquement.)

Nous appelons *coefficient de partage* de l'acide entre le textile et l'eau, le rapport $\frac{K_2}{K_1}$.

Pour préciser ce que nous entendons par *acide fixé*, distinct de l'acide d'imprégnation, nous donnons ici le détail d'une détermination relative à la laine :

Poids primitif du bain acide.....	400 gr.
Poids primitif de la laine immergée.....	9,85
Richesse initiale du bain acide (en SO^4H^2).....	1,015 0/0
Richesse du bain acide après traitement, K_1	0,902
Poids du bain acide après traitement, K_1	375,0
Poids du bain acide retenu mécaniquement par la laine acidée, essorée et tordue.....	25,0

Calculs.

1° *Acide fixé*. — Il se déduit de :

K, acide dans la solution avant traitement.....	1,015
K_1 , acide dans la solution après traitement.....	0,902
Acide perdu par 100 grammes de bain (différence)	0,113
Acide perdu par 400 grammes de bain $= 0,113 \times 4 = 0,452$.	

La laine a donc fixé 0,452 d'acide (indépendamment de celui qui était contenu dans les 25 cc. de liquide du bain imprégnant la laine).

Pour trouver la quantité d'acide fixé pour 100 gr. de laine acidée, nous n'aurons qu'à effectuer :

Laine initiale.....	9,850
Acide fixé.....	0,452
Laine acidée	10,302

$$\text{Acide fixé 0/0 de la laine acidée} = \frac{0,452 \times 100}{10,302} = 4,38.$$

2° *Acide total*. — Il se calcule en comptant :

Acide initial du bain : $1,015 \times 4$	4,060
et déduisant : acide restant après traitement : $0,902 \times 3,75$	3,383
Différence.....	0,677

Laine initiale..... 9,850

Acide total..... 0,677

Laine acidée..... 10,527

D'où acide total 0/0 de laine ac acidée = $\frac{0,677 \times 100}{10,527} = 6,43$.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus dans cette expérience.

Influence de la dilution des acides (Tableau I).

A. — Acide sulfurique.

NATURE des TEXTILES.	Textile environ 10 grammes Solution SO^4H^2 à 1 0/0 400 grammes.					Textile environ 10 Grammes Solution SO^4H^2 à 1 0/00 400 Grammes.				
	Poids du textile.	K	K_1	K_2	$\frac{K_2}{K_1}$	Poids du textile.	K	K_1	K_2	$\frac{K_2}{K_1}$
Soie écrue.....	gr. 10	1,015	0,939	2,169	2,26	gr. 9,92	0,098	0,054	1,77	32,77
Soie décreusée.	8,63	1,015	0,985	1,373	1,40	10,30	0,098	0,070	1,06	14,93
Coton.....	9,12	1,015	1,016	sensib ^t nul	—	9,13	0,098	0,095	—	—
Laine.....	9,85	1,015	0,902	4,379	4,85	9,70	0,098	0,026	2,9	111,5

B. — Acide chlorhydrique.

NATURE des TEXTILES.	Textile environ 10 grammes Solution HCl à 1 0/0 400 grammes.					Textile environ 10 grammes Solution HCl à 1 0/00 400 grammes.				
	Poids du textile.	K	K_1	K_2	$\frac{K_1}{K_2}$	Poids du textile.	K	K_1	K_2	$\frac{K_2}{K_1}$
Soie écrue.....	gr. 9,97	1,089	1,057	1,23	1,18	gr. 9,88	0,11764	0,087	1,23	14,2
Soie décreusée.	10,44	1,089	1,070	0,70	0,66	10,72	0,11764	0,103	0,53	5,16
Coton.....	9,12	1,089	1,089	—	—	9,11	0,11764	0,117	—	—
Laine.....	9,67	1,089	1,025	2,56	2,49	9,8	0,11764	0,063	2,17	34,33

*Résumé des résultats de la 1^{re} expérience sur l'influence
de la dilution des acides (Tableau II).*

NATURE des TEXTILES.	Coefficient de partage $\frac{K_2}{K_1}$ des acides entre l'eau et les textiles.			
	Acide sulfurique.		Acide chlorhydrique.	
	Textile 10 grammes. Solution acide 400 grammes.		Textile 10 grammes. Solution acide 400 grammes.	
	Acide au centième.	Acide au millième.	Acide au centième.	Acide au millième.
Soie écreue.....	2,26	32,77	1,18	14,20
Soie décreusée...	1,40	14,93	0,66	3,16
Coton.....	0	0	0	0
Laine.....	4,85	141,5	2,49	31,33

Ces expériences montrent, en ce qui concerne les textiles :

1° *Que la soie et la laine fixent les acides en agissant comme des bases ;*

2° *Que ces textiles fixent l'acide sulfurique plus que l'acide chlorhydrique pour certaines dilutions ;*

3° *Que le coton ne fixe pas les acides.*

Ces résultats confirment ceux qui avaient été obtenus par l'un de nous au moyen de la méthode thermochimique (*Bull. Soc. Chim.*, t. 3, 3^e série).

Au point de vue de la dilution de la solution acide :

4° *La soie et la laine fixent proportionnellement d'autant plus d'acide que la solution acide est plus étendue. La valeur du coefficient de partage $\frac{K_2}{K_1}$ augmente beaucoup avec la dilution comme le montre le tableau II.*

L'activité chimique de la laine et de la soie augmente avec la dilution de la liqueur ; il est remarquable de constater que la conductibilité électrique, l'ionisation des solutions acides-eau augmente également, mais dans des proportions moindres avec la dilution.

II. — Action de l'eau distillée sur les textiles acidés.

Les écheveaux acidés, obtenus dans la 1^{re} expérience, contiennent une quantité d'acide connu (acide fixé + acide contenu dans le

volume de solution acide retenue mécaniquement). En traitant ces écheveaux par l'eau distillée 1, il est possible qu'un état d'équilibre se manifeste au bout d'un certain temps entre l'acide conservé par le textile et l'acide cédé à l'eau.

Nous avons déterminé d'abord le temps nécessaire à l'établissement de cet équilibre, puis les conditions du partage de l'acide qui en résultent.

Détermination du temps nécessaire à l'établissement de l'état d'équilibre. — Un échantillon de laine acidée au millième, du poids de 4^{sr},97, est lissé une heure dans 100 cc. d'eau distillée à la température ordinaire. Au bout d'une heure, cette eau renferme une certaine quantité d'acide, q. Après 2 heures de contact, l'eau renferme la même quantité d'acide, q. Nous admettons donc qu'au bout d'une heure l'équilibre est établi.

Pour déterminer la quantité d'acide cédée à l'eau par les textiles acidés, nous avons procédé de la façon suivante :

Chacun des 16 échantillons acidés a été pesé ; l'acide total absorbé par les textiles (acide fixé chimiquement et acide retenu mécaniquement) a été obtenu en faisant la somme de l'acide total contenu dans 400 cc. de solution acide avant le traitement, puis la somme de l'acide total contenu dans les x cc. restant après le traitement. La différence de ces deux quantités donne l'acide total retenu par le textile.

Acidité totale des textiles (Tableau III).

NATURE DES TEXTILES.	SO ⁴ H ² à 1 0/0 (400 gr.).		SO ⁴ H ² à 1 0/00 (400 gr.).		HCl à 1 0/0 (400 gr.).		HCl à 1 0/00 (.00 gr.).	
	Poids du textile.	Acide retenu.	Poids du textile.	Acide retenu.	Poids du textile.	Acide retenu.	Poids du textile.	Acide retenu.
Soie écrue.....	10	0,47	9,92	0,194	9,97	0,391	9,84	0,145
Soie décreusée..	8,63	0,3.	10,30	0,132	10,44	0,342	10,72	0,098
Coton	9,12	0,196	9,13	0,033	9,12	0,216	9,11	0,023
Laine.....	9,85	0,677	9,70	0,300	9,67	0,512	9,8	0,233

L'acide retenu par le coton est uniquement absorbé par imprégnation. Celui des autres textiles comprend de l'acide fixé et de l'acide d'imprégnation.

Chacun des 16 écheveaux dont l'acidité totale a été ainsi déterminé a été divisé en 2 parties qui ont été pesées. La première série de 16 échantillons a été lissée dans 100 cc. d'eau distillée à

la température ordinaire pendant 2 heures ; la seconde série a subi le même traitement dans 250 cc. d'eau distillée. Nous avons dosé ensuite l'acide cédé à l'eau, calculé l'acide retenu par les textiles et obtenu finalement les résultats suivants :

Nous appelons :

K_3 , poids d'acide total (fixé et imprégné) dans 100 grammes de textile acidé avant l'expérience (voir tableau III).

K_1 , poids d'acide dans 100 grammes de bain après l'expérience.

K_2 , poids d'acide fixé dans 100 grammes de textile acidé après l'expérience.

$\frac{K_2}{K_1}$, coefficient de partage.

Résultats de la 2^e expérience (Tableau IV)

(Textiles, environ 10 grammes ; eau, 100 et 250 grammes).

NATURE des textiles.	SOLUTIONS d'acidage.	EAU de lavage.	K_3	K_1	K_2	$\frac{K_2}{K_1}$
Soie écrue....	SO^4H^2 à 1 0/0..	100	4,489	0,098	2,715	27,5
		250	4,489	0,041	2,509	64,0
	SO^4H^2 à 1 0/00..	100	1,9149	0,014	1,671	114,8
		250	1,9149	0,008	1,5112	176,5
	HCl à 1 0/0....	100	3,773	0,030	3,312	108,2
		250	3,773	0,014	3,18	219,0
	HCl à 1 0/00...	100	1,45	0,020	1,08	54,0
		250	1,45	0,010	0,939	89,4
Soie décreusée.	SO^4H^2 à 1 0/0..	100	4,11	0,092	2,039	22,0
		250	4,11	0,0396	2,0194	53,1
	SO^4H^2 à 1 0/00..	100	1,2622	0,014	0,9684	69,1
		250	1,2622	0,008	0,891	109
	HCl à 1 0/0....	100	3,1718	0,024	2,807	113
		250	3,1718	0,012	2,78	230
	HCl à 1 0/00...	100	0,9092	0,018	0,6175	34,7
		250	0,9092	0,008	0,4235	52
Laine.....	SO^4H^2 à 1 0/0..	100	6,431	0,127	4,61	36,46
		250	6,431	0,058	3,77	64,40
	SO^4H^2 à 1 0/00..	100	2,966	0,013	2,765	207,80
		250	2,966	0,012	2,432	203
	HCl à 1 0/0....	100	5,028	0,029	4,608	155,6
		250	5,028	0,015	4,462	291,4
	HCl à 1 0/00...	100	2,33	0,031	1,780	58,18
		250	2,33	0,020	1,352	67,5

*Résumé des résultats de la 2^e expérience (Tableau V)*Coefficient de partage $\frac{K_2}{K_1}$

TEXTILES (5 gr. environ).	ACIDE SULFURIQUE		ACIDE CHLORHYDRIQUE	
	Eau 100 grammes.	Eau 250 grammes.	Eau 100 grammes.	Eau 250 grammes.
Soie écreue.....	27,5-114,8	64,4-176,5	54 -108,2	89,4-219,3
Soie décreusée...	22 - 69,1	53,1-109	34,7 -113	52 -230
Laine.....	36,4-207,8	64,4-203	58,18-153,6	67,5-291,4

Comparant ces nombres à ceux du tableau III, nous avons pour les variations extrêmes du coefficient de partage $\frac{K_2}{K_1}$ (tableau VI).

TEXTILES.	ACIDE SULFURIQUE.	ACIDE CHLORHYDRIQUE.
Soie écreue.....	2,26-176,5	1,18-219,3
Soie décreusée.....	1,40-109	0,66-230
Laine.....	9,83-207,8	2,49-291,4

Nous voyons que le coefficient de partage augmente beaucoup avec la dilution de l'acide dans l'eau. Au delà d'une certaine dilution, il est plus fort pour l'acide chlorhydrique que pour l'acide sulfurique.

Il faut remarquer aussi par rapport à la valeur de K_2 (poids d'acide fixé en gr. par 100 gr. de textile acidé), que ce nombre a varié pour la soie et la laine.

(SO^4H^2).....	de 0,891 à 4,61
(HCl)	de 0,423 à 4,60

Quoique les quantités d'acide fixées par les textiles diminuent beaucoup avec la dilution des liqueurs acides d'immersion, cette diminution n'est pourtant pas proportionnelle à la dilution. L'eau exerce toujours une action dissociante qui offre cette particularité de décroître elle-même avec la dilution.

III. — *Influence de la température.*

10 grammes de laine ont été lissés pendant 1 heure dans 400 gr. de solution eau-acide à 1 0/0 SO^4H^2 aux températures de 20° et de 75-80°.

Résultats. — Coefficient de partage pour la laine
à deux températures (Tableau VII)

TEMPÉRATURE.	K	K ₁	K ₂	$\frac{K_2}{K_1}$
20°	1,015	0,902	4,379	4,85
20°	0,963	0,860	3,993	4,64
75-80°	0,995	0,901	3,700	4,11

Le coefficient de partage a diminué un peu avec l'accroissement de la température.

IV. — Influence des masses.

Dans 400 gr. de solution eau-acide à 1 0/0 SO^4H^2 environ, nous avons lissé respectivement 3 échantillons de laine filée, blanche et dégraissée pesant environ 4, 10 et 40 grammes.

La même expérience a été faite avec 400 gr. d'une solution d'acide sulfurique à 1 0/00.

Résultats. — Coefficient de partage pour la laine, variation du poids de la laine (Tableau VIII).

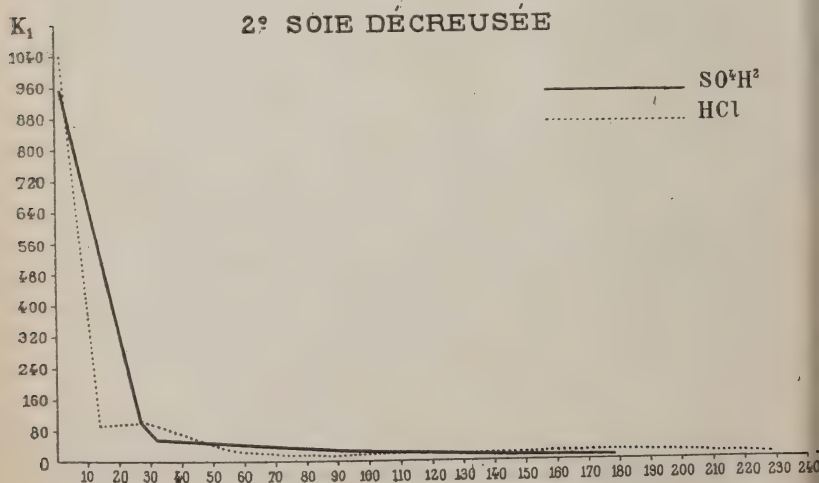
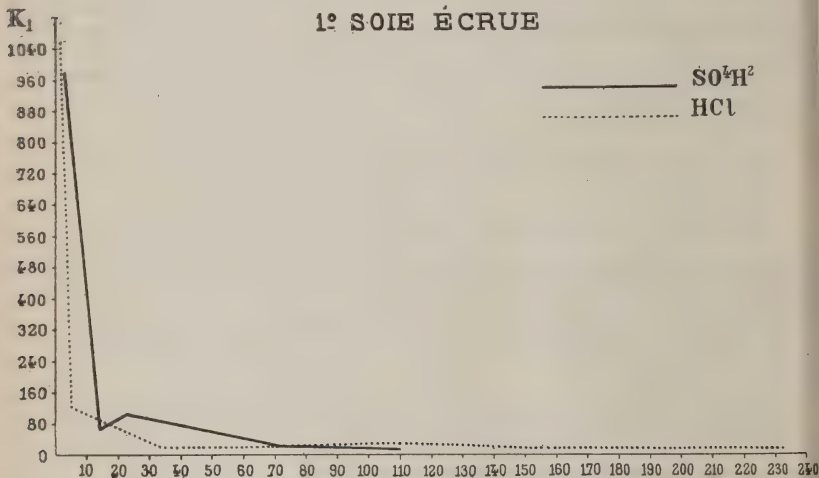
	K	K ₁	K ₂	$\frac{K_2}{K_1}$	POIDS de la laine.
400 grammes SO^4H^2 à 1 0/0.	0,963 0/0	0,917 0/0	3,7 0/0	4 0 0	4,85
	0,962	0,860	3,99	4,64	9,92
	0,963	0,565	3,74	6,62	41
400 grammes SO^4H^2 à 1 0/00.	0,098 0/0	0,049 0/0	3,763 0/0	76 0/0	5,04
	0,098	0,022	2,93	133	10,08
	0,098	0,002	0,939	469	40,5

L'augmentation du poids de la laine, le poids de la solution eau-acide restant constant, accroît beaucoup le coefficient de partage $\frac{K_2}{K_1}$. Cet accroissement est favorisé du reste par celui de la dilution dont nous avons déterminé l'influence dans les expériences 1 et 2.

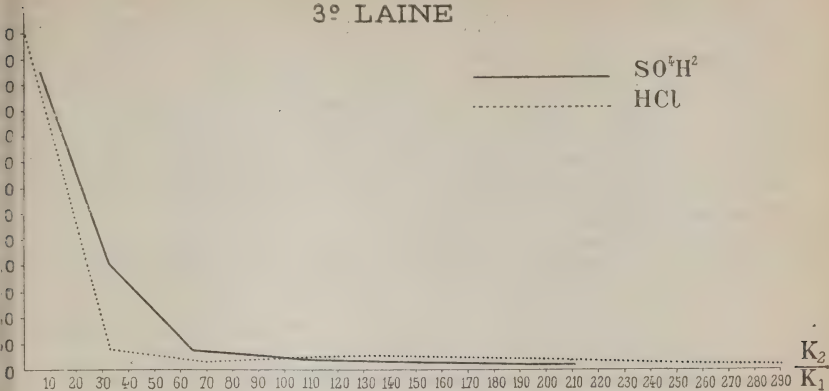
Les courbes suivantes résument les résultats obtenus dans les expériences 1 et 2.

Ordonnées : $K_1 \times 1000$ (K_1 = acide en grammes dans 100 gr. solution-acide).

Abscisses : $\frac{K_2}{K_1}$ coefficient de partage (K_2 = acide en grammes dans 100 gr. du système textile + acide).



3° LAINE



Résumé et conclusions.

Nous avons étudié l'action des textiles suivants : soie écrue et décreusée, laine, coton, sur des solutions aqueuses d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, en déterminant le coefficient de partage des acides entre les textiles et l'eau.

Pour compléter cette étude, nous avons fait réagir les mêmes textiles contenant des quantités déterminées d'acide sulfurique et chlorhydrique sur l'eau distillée.

Nous avons pu ainsi déterminer un coefficient de partage des acides entre les textiles et l'eau. Ce coefficient de partage a été obtenu en divisant : la proportion d'acide en grammes fixée par 100 gr. du textile acidé, K_2 — par la proportion d'acide en grammes contenue dans 100 gr. de solution aqueuse, K_1 . Nous avons représenté ce coefficient de partage par l'expression $\frac{K_2}{K_1}$.

De la comparaison des coefficients obtenus, il résulte principalement:

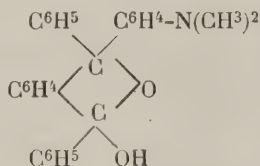
- 1° Que la soie et la laine fixent les acides en agissant comme des bases;
- 2° Que le coton ne fixe pas les acides;
- 3° Que la quantité d'acide fixée par la soie et la laine dans un système : acide-eau-textile est d'autant plus grande, en proportion, que la solution acide est plus étendue d'eau. L'activité chimique de la soie et de la laine par rapport à un acide, en présence de l'eau, augmente avec la dilution de l'acide dans l'eau : elle semble liée à l'ionisation, à la conductibilité électrique des solutions eau-acide.

Suivant la dilution, le coefficient de partage a varié dans nos expériences — pour la laine et l'acide sulfurique, par exemple — 4,85 à 469.

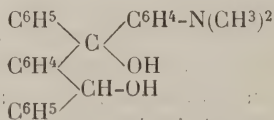
Ces faits démontrent, d'une part, l'action et par suite l'existence de forces chimiques dans les molécules des textiles animaux ; d'autre part, ils mettent en lumière l'influence curieuse de l'ionisation des systèmes eau-acide, sur le travail qui résulte des fonctions chimiques de ces textiles.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Action du bromure de phénylmagnésium sur les éthers des acides dialcoylamido-benzoylbenzoïques ; J. PÉRARD (*C. R.*, t. 143, p. 237 ; 23.7.1906). — *Para*-diméthylamino-triphényl-oxy-dihydro-benzofurfurane

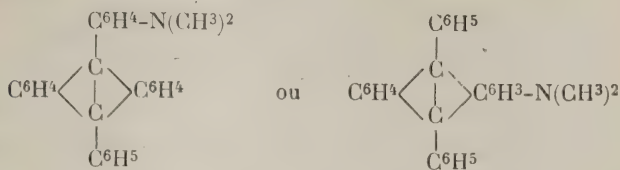


Ce corps s'obtient en faisant agir un excès de bromure de phénylmagnésium sur l'éther diméthylaminobenzoylbenzoïque. Il crist. en aig. blanches (benzène + alcool) f. à 194°, sol. dans les hydrocarbures, peu sol. dans les alcools, presque insol. dans l'éther et l'acétone, insol. dans l'éther de pétrole. Les acides le dissolvent en se colorant en rouge. Les sels ainsi formés sont dissociables par l'eau et cristallisent dans l'acétone. Le *picrate* f. à 246° (déc.). *Ether méthylque*. Se prépare en chauffant la sol. alcoolique avec qq. gouttes d'ac. HCl. Prismes f. à 158°. *Ether éthylique*, f. à 169°. — *P*-diméthylamino-*o*-benzhydryl-triphénylcarbinol

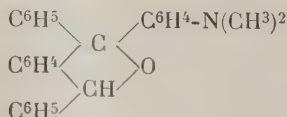


Ce corps s'obtient en réduisant le précédent par l'amalgame de

sodium, en sol. alcoolique. Cristaux blancs (alcool + éther) f. à 145°. Traité à froid en sol. benzénique par qq. centimètres cubes de SO^3H^2 , il perd $2\text{H}_2\text{O}$ en donnant le *diméthylamino-diphénylanthracène*



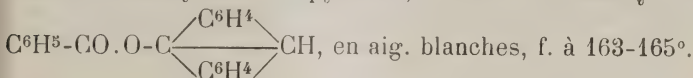
f. à 298°. Chauffé en sol. acétique avec qq. gouttes de SO^4H^2 , il donne le *p-diméthylamino-triphényldihydrobenzofurfurane*



prismes blancs f. à 110°.

R. MARQUIS.

Condensations avec l'anthranol; R. PADOVA (*C. R.*, t. 143, p. 121; 9.7.1906). — La benzoylation de l'anthranol, par le chlorure de benzoyle et la pyridine, fournit du benzoylanthranol



L'action du chlorure de benzophénone sur l'anthranol donne, d'une part, du *dianthranol*; d'autre part, du *diphénylanthraquinométhane* $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{array}{c} \diagup \text{C}^6\text{H}^4 \diagdown \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4 \diagup \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}^6\text{H}^4 \diagdown \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4 \diagup \end{array} \text{CO}$. Ce corps crist. en aig. à peine jaunâtres, f. à 195-197° en donnant un liquide rouge rubis, sol. dans le benzène, le xylène, le chloroforme, l'ac. acétique, la pyridine, l'alcool amylique, l'acétone, peu sol. dans les alcools méthylique et éthylique. Ces dissolutions ont des colorations variant du jaune citron au rouge. L'ac. sulfurique dissout ce corps en formant une solution vert émeraude.

D'après les déterminations cryoscopiques, on doit avoir affaire à un trimère $(\text{C}^{27}\text{H}^{18}\text{O})^3$ qui se dissocie sous l'action des dissolvants, et d'autant plus que la température s'élève.

Le diphénylanthroquinométhane forme avec le benzène une combinaison $(\text{C}^{27}\text{H}^{18}\text{O})^3 + 2\text{C}^6\text{H}^6$.

R. MARQUIS.

Sur les produits de la réaction, à haute température, des isobutylate et propylate de sodium sur le camphre; A. HALLER et J. MINGUIN (*C. R.*, t. 142, p. 1309; 11.6.1906). — En chauffant à l'autoclave à 220-230°, pendant 24 h., 150 gr. de camphre avec de l'alcool isobutylique tenant en dissolution 23 gr. de

sodium, on obtient de l'isobutylcamphol $C^8H^{14} \begin{array}{c} \text{CH-CH}_2- \\ | \quad \quad \quad \text{HC} \\ \text{CHOH} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$

fondant à 55°, dont l'acétate bout à 135° sous 20 mm. Oxydé, en solution benzénique, par une solution acide de MNO^4K , l'isobutylcamphol est transformé en isobutylcamphre f. à 28° [α]_D = +72°, 4. Chauffé à 100° avec 1 moléc. de brome et traité ensuite par KOH alcool., l'isobutylcamphre donne l'isobutylidènecamphre, bouillant à 145° sous 10 mm., [α]_D = +114°, 4. Le nitrosate d'isobutylidènecamphre crist. en aig. blanches f. vers 178°, [α]_D = +93; soumis à l'action de KOH alcool. à chaud, il donne un composé fondant à

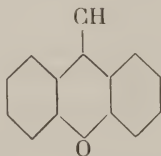
95° dont la constitution est : $C^8H^{14} \begin{array}{c} \text{COH-C-C}^3H^7 \\ | \quad \quad \quad || \\ \text{CO} \quad \quad \text{NOH} \end{array}$

Le produit brut de l'action de l'isobutylate de sodium sur le camphre renferme d'ailleurs, à côté de l'isobutylcamphol, une certaine quantité d'isobutylcamphre et d'isobutylidène-camphre.

Propylcamphol, obtenu dans l'action du propylate de Na sur le camphre, f. à 61°, [α]_D = +12°, 5; son acétate bout à 120° sous 10 mm. — *Propylcamphre*, bout à 123° sous 14 mm., [α]_D = +55°, 6. — *Propylidènecamphre*, liquide, [α]_D = +87°, 6; son nitrosate fond à 160°.

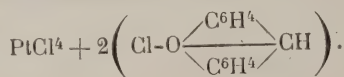
R. MARQUIS.

Basicité de l'oxygène du xanthyle. Sels doubles halogéné xanthyl-métalliques; R. FOSSE et L. LESAGE (*C. R.*, t. 142 p. 1543; 25.6.1906). — Le xanthyle



ou diphénopyryle peut donner, avec les halogènes et certains métaux, une série de combinaisons dont les formules sont, en général comparables au sels doubles correspondants de potassium

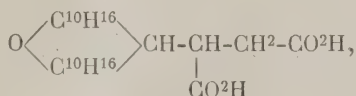
Le chloroplatinate de xanthyle, par exemple a la formule.



Les auteurs ont préparé, outre ce sel, les bromoplatinate, chloraurate, bromaurate, bromoferrate de xanthyle, le chlorure double d'uranyle, les bromures doubles d'uranyle, de zinc, de cuivre, de cadmium, de plomb, de mercure, et de xanthyle. R. MARQUIS.

Sur un mode de réaction de quelques anhydrides d'acides. Nouvelle série d'acides à noyau pyranique ; R. FOSSE (C. R., 143, p. 59 ; 2.7.1906). — Les anhydrides acétique, propionique, isobutyrique, isovalérique, réagissent sur le dinaphtopyranol et sur le xanthidrol pour former des acides tels que l'acide xanthylacétique $O \langle \begin{smallmatrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{smallmatrix} \rangle CH-CH^2-CO^2H$.

L'ac. dinaphtopyrylacétique $O \langle \begin{smallmatrix} C^{10}H^{16} \\ C^{10}H^{16} \end{smallmatrix} \rangle CH-CH^2-CO^2H$ f. à 94° ; les sels de Ca, Ba, Na, K, Ag, ont été préparés. — L'ac. dinaphtopyrylpropionique f. à 197°. — L'ac. dinaphtopyrylisobutyrique f. à 221°. — L'ac. dinaphtopyrylisovalérique f. vers 208-210° (déc.). — L'ac. dinaphtopyrylsuccinique



vers 225-230° (déc.). — L'ac. xanthylacétique f. à 155,5-156°. — L'ac. xanthylisovalérique f. vers 147-150°. R. MARQUIS.

Recherche de l'inosite dans les tissus, les sécrétions et les excréments ; G. MEILLÈRE (C. R. Soc. biol., 3 février 1906, p. 26). — M. G. Meillère propose de modifier la technique habituelle de la façon suivante : 25 cc. d'urine acidulés par 2^{cc} 5 d'ac. acétique cristallisable sont précipités par les réactifs suivants : nitrate de baryte saturé, nitrate de plomb au cinquième 2^{cc} 5 environ, et nitrate d'argent au dixième 3 à 8 cc. environ. Ce dernier réactif doit être employé le dernier en quantité légèrement inférieure à celle qui assurerait la précipitation complète des chlorures ; le précipité cailleboté de chlorure d'Ag clarifie la liqueur. Toutes ces réactions se font à froid dans un tube de centrifugeuse, et le précipité global est sédimenté par une centrifugation intense afin que le tassement du dépôt soit complet et qu'on puisse négliger la quantité de liquide qui l'imprègne ou tout au moins simplifier les lavages.

Le liquide décanté est additionné d'ammoniaque jusqu'à trouble persistant, puis alcalinisé par 12 gouttes d' AzH^3 . On verse ensuite goutte à goutte et en agitant 3 cc. de sous-acétate de plomb ; on porte quelques instants au bain-marie ; on centrifuge pour réunir le précipité qui contient toute l'inosite.

On rejette le liquide ; on délaie le précipité dans 25 cc. d'eau additionnés de 5 gouttes de carbonate d'ammoniaque, puis on centrifuge pour obtenir par sédimentation le précipité lavé. Ce précipité délayé dans 25 cc. d'eau est décomposé par H^2S ; la liqueur recueillie avec les précautions habituelles est évaporée à 2 cc. environ, puis versée dans un tube à centrifuger. On rince la capsule avec 20 cc. d'alcool à 96-98 0/0 pour entraîner tout le produit dans le tube, puis on ajoute 15 cc. d'éther et on abandonne au repos. Lorsque la précipitation n'augmente plus, on centrifuge pour faire adhérer le dépôt et on rejette le liquide surnageant ; on reprend par 2 ou 3 cc. d'eau ; on centrifuge pour séparer l'acide urique ; on décante enfin le liquide aqueux dans une capsule de porcelaine où se fera la réaction terminale.

Les réactions les plus caractéristiques de l'inosite sont celle de Scherer-Leidel (inosite traitée par ac. nitrique se transforme en ac. rhodizonique dont les sels de calcium et de strontium ont à sec des teintes caractéristiques) et celle de Gallois (évaporation d'un mélange d'inosite et d'une petite quantité de nitrate acide de mercure donne une teinte rouge à dessiccation complète).

Il convient de procéder comme suit :

Le liquide aqueux dans lequel on soupçonne la présence de l'inosite est évaporé dans une capsule de 10 à 15 cm. de diamètre. Le résidu est alors additionné de 10 gouttes du réactif suivant : oxyde jaune de mercure 10 gr., ac. nitrique 20 cc., eau Q.S. pour 200 cc. On opère lentement au bain-marie en étalant soigneusement le liquide sur les bords de la capsule et on continue à chauffer même après dessiccation ; si l'inosite est contenue à la dose de 1 cgr. dans l'essai, il se forme une coloration rouge brique intense.

Pour compléter cette réaction et la distinguer des colorations parasites fournies par d'autres principes urinaires, les dérivés puriques en particulier, on verse sur l'essai 3 cc. d'ac. acétique cristallisable qui ne doivent pas faire disparaître la teinte rouge brique. En ajoutant ensuite 3 cc. d'eau et 5 gouttes d'acétate de strontiane à 1/5 et en chauffant, la teinte disparaît, puis le liquide prend une teinte rosée dichroïque, rappelant celle que présentent les solutions étendues d'éosine. Enfin, au moment où la dessicca-

tion s'achève, le résidu prend subitement une teinte pouvant aller du rouge terre de Sienne brûlée au brun lilas.

ARTHUS.

Quelques chiffres sur la teneur du foie en glycogène chez l'homme sain ; Léon GARNIER (*C. R. Soc. biol.*, 13 février 1906, p. 425). — L'auteur dosant le glycogène du foie d'un supplicié une heure après la mort a trouvé 38^{gr} 02 pour 1360 gr. de tissu hépatique frais, soit 2,79 0/0.

ARTHUS.

Dosage de l'acide malique et de quelques acides fixes dans le jus de fruits, fermentés ou non ; W. MESTREZAT (*C. R.*, t. 143, p. 185 ; 16.7.1906). — La méthode employée, pour le détail de laquelle nous renvoyons au mémoire, est fondée sur l'insolubilité parfaite, dans l'alcool à 75°, des malates, tartrates et succinates de baryum, alors que les sels de Ba des autres acides organiques susceptibles de se trouver dans les jus de fruits ou les milieux de fermentation (lactique, glycolique, etc.) restent en dissolution.

R. MARQUIS.

Sur les acides diamminés dérivés de l'ovalbumine ; L. HUGOUNENQ et J. GALIMARD (*C. R.*, t. 143, p. 242, 23.7.1906). — Les auteurs se sont occupés d'isoler les acides diamminés produits par l'hydrolyse acide du blanc d'œuf. Ils ont obtenu 2.14 0/0 d'arginine, 2.15 de lysine, et en outre, deux composés nouveaux. L'un, précipitable par le sulfate mercurique acide, cristallise en aig. blanches sol. dans l'eau, ayant pour formule $C^{11}H^{18}N^5O^4$. Ce corps paraît être une combinaison d'arginine $C^6H^{14}N^4O^2$ avec un acide amidé tel que la proline $C^5H^9NO^2$. L'autre composé, non précipitable par le sulfate mercurique, forme un chlorhydrate cristallisé en prismes blancs ayant pour formule $C^{10}N^{19}H^5O^6 \cdot 2HCl$.

R. MARQUIS.

Sur les principes cyanogénétiques du Phaseolus lunatus ; KOHN-ABREST (*C. R.*, t. 143, p. 182 ; 16.7.1906). — L'auteur a pu extraire des pois de Java trois glucosides cristallisés : $C^{10}H^{19}NO^6$, f. à 132-134° ; $C^9H^{26}NO^6$, f. à 125-129° et un troisième f. à 118-119°. Ces corps qui sont probablement eux mêmes des mélanges de composés voisins, sont dédoublés par les acides en glucose et CNH. Ce dédoublement a lieu aussi sous l'influence d'un principe diastasique que l'auteur a extrait des pois de Java et qui paraît agir plutôt comme principe saponifiant que comme un agent catalytique proprement dit.

R. MARQUIS.

Sur un nouveau microbe producteur d'acétone; L. BRÉ-AUDAT (*Ann. Inst. Pasteur*, t. 20, p. 874-879; 25.10.1906). — Le microbe qui fait l'objet de cette étude et pour lequel l'aut. propose le nom de *Bacillus violarius acetonicus* a été isolé des eaux d'alimentation de la ville de Saïgon. A la propriété, très curieuse déjà, de sécréter dans ses cultures additionnées de peptone un pigment violet très intense, il joint celle de produire, sur les mêmes milieux, de l'acétone en proportion notable ($0^{\text{sr}},8$ par litre de culture). L'acétone a été caractérisée par sa p-nitrophénylhydrazone (f. à 148°), par sa combinaison bisulfite et par la réaction de Blumenthal et Neuberg.

A. LANZENBERG.

Sur les alliages de manganèse et de molybdène; ARRIVAUT (*C. R.*, t. 143, p. 285; 30.7.1906). — Les alliages étudiés par l'auteur ont été obtenus, soit en chauffant vers 1500° un mélange comprimé des métaux purs en poudre, soit en réduisant par l'aluminothermie un mélange des oxydes (Mn^4O^2 et MnO^2). Deux alliages définis ont pu être isolés. Le premier, Mn^6Mo , s'obtient en traitant par l'acide acétique ou l'acétate d'ammoniaque en sol. alcooliques très étendues les alliages contenant de 12.25 à 18,75 0/0 de Mo. Le résidu est repris par l'alcool acétique plus concentré et chaud. Le second, Mn^4Mo , s'extraie de la même manière des alliages contenant de 22.85 à 29.64 0/0 de Mo.

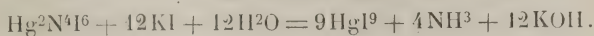
Mn^6Mo forme des lamelles brillantes, $d^0 = 7.28$. Mn^4Mo est constitué par une poudre fine formée de grains brillants, $d^0 = 7.85$. Le chlore attaque ces alliages à la temp. ordinaire; vers 300° , il y a incandescence. L'action de l'eau, nulle à 100° , commence vers 250° et est complète au rouge. Les acides forts les attaquent avec énergie; l'acide acétique étendu n'a pas d'action; suffisamment concentré et bouillant, il agit lentement sur Mn^6Mo . Les azotates et carbonates alcalins les attaquent au rouge, ainsi que les bisulfates.

R. MARQUIS.

Sur la variation de la résistance électrique des aciers en dehors des régions de transformation; P. FOURNEL (*C. R.*, t. 143, p. 287; 30.7.1906).

Sur le dosage de l'ammoniaque dans les eaux par le réactif de Nessler; Albert BUISSON (*C. R.*, t. 143, p. 289; 30.7.1906). — 1. Le précipité produit par le réactifs de Nessler dans une solution étendue d'ammoniaque (0.006NH^3 par litre) a pour compo-

sition $\text{Hg}^3\text{N}^4\text{I}^6$. C'est un corps brun amorphe, insoluble dans les dissolvants neutres, soluble dans l'iodure de potassium qui, employé en excès, libère tout l'azote sous forme d'ammoniaque, suivant l'équation :



II. La précipitation de l'ammoniaque par le réactif de Nessler n'est pas totale, l'équation précédente étant une équation d'équilibre. Dans les expériences de l'auteur, 21 0/0 d'ammoniaque avaient échappé au réactif.

R. MARQUIS.

Lavage des précipités colloïdaux ; J. DUCLAUX (*C. R.*, t. 143, p. 296 ; 30.7.1906). — Est-il possible, au moins théoriquement, de débarrasser, par lavages, un précipité gélatineux, colloïdal, des impuretés qui l'accompagnent ? L'auteur répond par l'affirmative en se basant sur les résultats obtenus dans la dialyse de l'hydrate ferrique colloïdal. Il a poursuivi cette dialyse jusqu'à obtenir un composé $\text{Fe}^2(\text{OH})^6, 1/450\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ qui ne constitue certainement pas le terme limite auquel on ne pourrait plus enlever de chlore. Il montre que le liquide du dialyseur n'enlève qu'une traction sans cesse décroissante du chlore total et que l'élimination devient à la fin extrêmement lente, ce qui a pu faire croire à l'existence de composés limites qui n'existent pas en réalité.

R. MARQUIS.

Sur le sulfure, le sélénium et le tellure d'argent ; PÉLABON (*C. R.*, t. 143, p. 294 ; 30.7.1906). — L'auteur a déterminé les courbes de fusibilité des mélanges d'argent avec le soufre, le sélénium et le tellure.

R. MARQUIS.

Sur les iodomercurates de sodium et de baryum ; A. DUBOIN (*C. R.*, t. 143, p. 313 ; 6.8.1906). — L'évaporation d'une solution saturée alternativement d'iodures de Na et Hg donne des cristaux très déliquescents, de formule $2\text{NaI}.\text{HgI}^2.4\text{H}_2\text{O}$. La densité de ces cristaux est voisine de 3, à 0°. L'évaporation d'une solution de HgI^2 dans BaI^2 contenant Ba : 12.45, Hg : 22.53, I : 51.68, H_2O . 13.34 donne des cristaux de formule $\text{BaI}^2.\text{HgI}^2.5\text{H}_2\text{O}$. Densité à 0° voisine de 4.

R. MARQUIS.

Sur les borostannates alcalino-terreux ; reproduction de la Nordenskiöldine ; L. OUVARD (*C. R.*, t. 143, p. 315 ; 6.8.1906). — L'auteur a reproduit la Nordenskiöldine : $\text{B}^2\text{O}^3.\text{SnO}^2.\text{CaO}$ soit

en chauffant au rouge blanc, dans un courant très lent de gaz HCl , un mélange de borate $\text{CaO} \cdot 2\text{B}^2\text{O}^3$ et de SnO^2 ; soit, mieux, en chauffant au rouge le borate de chaux dans la vapeur de tétrachlorure d'étain. Les cristaux obtenus, qui atteignent $1^{\text{mm}},2$ de largeur, sont identiques par leurs caractères cristallographiques avec le produit naturel. Toutefois ce dernier laisse une perte au feu de 1.7 0/0 et a une densité de 4.2, alors que les cristaux synthétique ont une densité de 4.8.

Le même procédé peut s'appliquer, mais moins facilement, aux borates de St et Ba.

R. MARQUIS.

Influence de la température de déshydratation de l'albâtre sur la prise du plâtre obtenu; E. LEDUC et Maurice PELLET (*C. R.*, t. 143, p. 317; 6.8.1906). — Le plâtre obtenu à 120° ne commence à prendre qu'à partir de la 8^e minute, la fin de la prise ayant lieu vers la 16^e minute. Le plâtre obtenu à 250° prend beaucoup plus rapidement, le début de la prise ayant lieu à la 4^e minute, la fin à la 6^e. Celui obtenu à 450° commence à prendre très vite, mais la prise dure longtemps. Le plâtre cuit à 500° et même à 600° , fait encore prise; mais au-dessus de cette température de cuisson, la prise n'a plus lieu.

Les auteurs ont, en outre, déterminé l'élévation de température pendant la prise du plâtre obtenu à 250° .

R. MARQUIS.

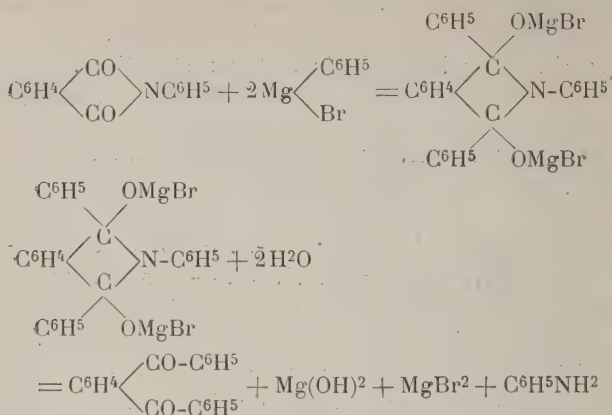
Sur les aciers au cuivre; Pierre BREUIL (*C. R.*, t. 143, p. 346; 13.8.1906). — Les essais de tractions effectués sur des aciers au cuivre contenant de 0,15 à 0,18, 0,35-0,38, 0,56-0,79 de carbone montrent que le cuivre augmente la ténacité et diminue la ductilité de l'acier, mais dans des proportions éminemment variables avec le traitement du métal.

R. MARQUIS.

Sur la préparation du baryum pur à partir de son sous-oxyde; GUNTZ (*C. R.* t. 143, p. 339; 13.8.1906). — Quand on chauffe vers 1100° un mélange équimoléculaire de magnésium et de baryte, on obtient un produit noir contenant du sous-oxyde de baryum Ba^2O . Ce sous-oxyde décompose l'eau en fournissant de l'hydrogène, il absorbe au rouge l'azote pour donner Ba^3N^2 , l'hydrogène en formant BaH^2 .

Ce sous oxyde est dissociable. Dans l'action du magnésium sur le baryte il se produit un équilibre dépendant des quantités de substances en présence et de la tension de dissociation de Ba^2O formé.

Dans le cas du phénylbromure de magnésium, il se forme en même temps de la benzoylbenzophénone :



Les corps suivants ont été obtenus: *Phényl-2-méthyl-3-oxy-3-isoindolinone*, f. vers 185°. — *Phényl-2-éthyl-3-oxy-3-isoindolinone*, f. vers 160°. — *Diphényl-2.3-oxy-3-isoindolinone*, f. vers 195°.

R. MARQUIS.

Sur les constituants des alliages de manganèse et de molybdène; G. ARRIVAUT (*C. R.* t. 143, p. 464; 1.10.1906). — Mn^2Mo a été extrait des alliages titrant de 35.11 à 43.91 0/0 de Mo, en faisant agir l'acide acétique en solution alcoolique à 10 0/0.

MnMo a été retiré d'alliages titrant de 43.57 à 59.25 0/0 de Mo, par traitement à l'acide HCl très étendu.

MnMo^2 a été isolé d'alliages titrant de 64.70 à 72.27 0/0 de Mo par un traitement convenable à l'ac. HCl plus ou moins concentré.

Ces alliages définis sont des poudres métalliques cristallines, gris d'acier, non magnétiques, dont les densités à 0° sont: Mn^2Mo : 8.37, MnMo^2 : 8.60, MnMo : 8.70, ces densités sont supérieures aux densités calculées.

Le chlore les attaque dès la temp. ord. ; à 300° il y a incandescence. O et S agissent de même au rouge. L'action de l'eau en vapeur ne commence que vers 250°. HCl et HF attaquent Mn^2Mo ; ils sont sans effet sur les autres, même concentrés et bouillants. L'acide acétique ne les attaque pas.

L'eau régale et NO^3H les dissolvent complètement, ainsi que SO^4H^2 bouillant et les bisulfates alcalins en fusion.

R. MARQUIS.

Contribution à l'étude des outremer: C. CHABRIÉ et F. LE-VALLOIS (*C. R.* t. 143, p. 222; 23.7.1906). — En traitant l'outremer bleu par une sol. concentrée de nitrate d'argent à 120-140°, on obtient l'outremer argentique. Cet outremer, contrairement à ce qui était admis, ne correspond pas, par sa teneur en Ag, à ce qu'exigerait la substitution simple et totale de l'argent au sodium. La présence, dans le tube scellé, de nitrite d'argent, de bioxyde d'azote, d'argent métallique et d'acide sulfurique semble bien indiquer que la fonction sulfure de sodium de l'outremer a été atteinte par oxydation et qu'une partie du sodium échappe à la réaction. D'ailleurs la simple action de l'eau sous pression permet d'enlever à l'outremer du Na_2S en quantités notables, même jusqu'à décoloration totale de petites parties d'outremer d'où le sulfure de sodium a disparu.

R. MARQUIS.

La teneur en calcium du névraxe; Ch. DHÉRE et G. L. GRIMME (*C. R. Soc. biol.*, 30 juin 1906, p. 1119). — Le calcium jouant un rôle important dans le fonctionnement du système nerveux, il a paru utile aux auteurs de cette note, d'en déterminer la proportion dans le névraxe du chien et dans l'encéphale du lapin.

Leurs résultats sont résumés dans le tableau suivant, le tout pour 1.000.000

	Min.	Max.	Moy.	Nombre des détermin.
Moelle de chien.....	49,1	54,4	37	13
Encéphale de chien.....	27,9	76,5	47	14
Hémisphères de chien.....	30,1	82,2	46	11
Encéph. de lapin.....	28,8	132,1	76	9

Les auteurs ont noté que, chez le chien, la richesse en calcium des hémisphères augmente manifestement avec l'âge. ARTHUS.

Remarques sur l'hydrolyse diastasique de quelques pentosanes E. Gaston SILLIÈRE (*C. R. Soc. biol.*, 30 juin 1906, p. 1130).

— Les mollusques gastéropodes, à alimentation végétale paraissent tous sécréter des diatases hydrolysant rapidement la xylane et la transformant finalement en xylose.

Les mollusques gastéropodes carnassiers ne sécrètent pas de xylanase.

Chez les crustacés, l'auteur a observé des faits analogues: tandis que les talitres herbivores sécrètent de la xylanase, les homards carnivores n'en sécrètent pas.

L'auteur a recherché en vain la xylanase chez les vertébrés et

notamment chez le lapin, dont le suc pancréatique s'est montré inactif sur la xylane dans toutes les conditions expérimentales réalisées.

D'autre part, les sucs digestifs des gastéropodes herbivores, tels que les *helix* sont impuissants à transformer les arabanes.

ARTHUS.

Sur les acides gras de la céphaline ; H. COUSIN (*C. R. Soc. biol.*, 7 juillet 1906, p. 23). — La céphaline, matière grasse phosphorée, présente avec la lécithine qu'elle accompagne dans les tissus nerveux de grandes analogies ; mais ces deux corps diffèrent par plusieurs caractères, notamment par leur solubilité dans l'alcool : la lécithine est soluble, la céphaline insoluble dans ce dissolvant.

Comme la lécithine, la céphaline est hydrolysée sous l'influence des acides ou des alcalis à chaud, mais sa saponification se fait plus lentement que celle de la lécithine.

Pour décomposer la céphaline, M. Cousin l'a traitée d'abord par l'acide chlorhydrique dilué et bouillant pendant 2 à 3 heures, ce qui lui a fourni une liqueur contenant des bases azotées et de l'acide phosphoglycérique, et un résidu pâteux composé d'acides gras et d'acides glycérophosphoriques complexes. — Cette masse pâteuse était séparée de la liqueur et soumise pendant 15 à 16 heures à l'action de la potasse alcoolique.

L'ac. phosphoglycérique extrait de la céphaline est identique à celui qui provient de la décomposition de la lécithine. Quant aux acides gras dérivés de la céphaline, ils appartiennent à deux classes : les uns, liquides, ayant des sels de baryum solubles dans la benzine, les autres, solides, ayant des sels de baryum insolubles dans la benzine. Les premiers appartiennent à la série de l'acide linoléique ; les seconds à la série des acides saturés, (c'est presque exclusivement de l'acide stéarique).

La céphaline ne donne pas d'acide oléique parmi ses produits de décomposition.

ARTHUS.

Moyen pratique de distinguer l'albumine de la substance mucinoïde dans les urines ; L. GRIMBERT et E. DUFAU (*C. R. Soc. biol.*, 7 juillet 1906, p. 37). — Après avoir montré comment il est facile de confondre la substance mucinoïde de l'urine avec l'albumine, quand on a recours, pour la recherche de cette dernière, aux réactifs et aux réactions classiques, les auteurs de cette note pro-

posent la méthode suivante qui ne présente pas les mêmes inconvénients.

On prépare une solution sirupeuse d'acide citrique en faisant dissoudre 100 gr. d'ac. citrique dans 75 cc. d'eau distillée. De cette solution on verse 2 à 3 cc. dans un tube à essai, et, avec une pipette effilée, on dépose avec précaution à la surface de la solution acide 3 à 4 cc. d'urine filtrée et bien limpide, en évitant tout mélange.

Si l'urine contient de la substance mucinoïde, on observe, au contact de l'acide, une zone nébuleuse plus ou moins accentuée qui n'acquiert toute sa netteté qu'après 2 ou 3 minutes. Dans les mêmes conditions, des urines albumineuses, renfermant jusqu'à 8 gr. d'albumine par litre, restent parfaitement limpides.

D'autre part, dépose-t-on de même de l'urine filtrée sur de l'acide azotique contenu dans un tube à essai, — si cette urine contient de la substance mucinoïde sans albumine, on ne constate pas d'anneau albumineux au contact de l'acide, mais une zone nébuleuse, toujours située au dessus du plan de séparation; — si cette urine contient de la substance mucinoïde et de l'albumine, on obtient l'anneau de Heller au contact de l'acide nitrique.

ARTHUS.

Sur la recherche des composés glycuroniques dans l'urine normale; E. NICOLAS (*C. R. Soc. biol.*, 28 juillet 1906, p. 149). — Le procédé par M. E. Nicolas présente sur les procédés ordinaires l'avantage d'être plus simple, et de pouvoir être appliqué à une petite quantité d'urine, grâce à son extrême sensibilité.

Il est basé sur la formation de furfurol à partir des composés glycuroniques sous l'action de l'acide chlorhydrique à chaud; — et sur la propriété qu'a le furfurol de donner avec l'indoxyle (provenant ici de la décomposition des composés indoxyliques par l'ac. chlorhydrique) un indogénide, dont les solutions dans le chloroforme, le benzène ou le sulfure de carbone, ont une fluorescence verte très intense.

50 cc. d'urine, additionnés de 50 cc. d'ac. chlorhydrique sont rapidement chauffés à l'ébullition. Le mélange, coloré en rouge plus foncé, est refroidi sous un courant d'eau versé dans une ampoule à décantation, puis additionné de quelques cc. de sulfure de carbone, et agité doucement. Quand il y a des composés glycuroniques dans l'urine, le sulfure de carbone prend une teinte varia-

ble, parfois rosée, généralement peu accusée, et manifeste une fluorescence verte très nette.

Cette réaction, pour réussir, nécessite la présence d'indoxyle ; elle peut donc être réalisée avec l'urine normale des différentes espèces animales qui contient toujours de l'indican. ARTHUS.

Sur un cas d'hydrolyse diastasique de la cellulose du coton, après dissolution dans la liqueur de Schweizer ; Gaston SEILLIÈRE (*C. R. Soc. biol.*, 28 juillet 1906, p. 205). — En faisant agir les sucs digestifs de l'escargot sur le coton, on n'obtient aucune transformation de ce dernier. Il en est tout autrement si on fait agir ces sucs sur le coton qui a été précipité par l'acide acétique de sa solution dans la liqueur de Schweizer.

Dans ces conditions, une partie très importante du coton est dissous, et on trouve dans la liqueur de la glycose caractérisée par l'osazone correspondante, une faible partie seulement reste inattaquée.

Pourquoi cette différence d'action du suc d'escargot sur le coton, selon qu'il a été dissous ou non dans la liqueur de Schweizer ? Cette liqueur modifie-t-elle la composition chimique ou simplement l'état physique du coton ? L'auteur pose la question sans la solutionner. ARTHUS.

Le Gerant : PIERRE AUGER.

LISTE DES MEMBRES

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DES COMMISSIONS

Le Président et le Secrétaire général font partie, de droit, de toutes les commissions.

Commission d'impression.

MM. ANDRÉ, BERTRAND, HANRIOT, LINDET et MOISSAN.

Commission des finances.

MM. FREUNDLER, MEUNIER et MOUREU.

Commission des prix.

MM. MAQUENNE, LINDET, HAMONET, HALLER et HANRIOT.

Commission de la bibliothèque et des archives.

MM. AUGER, DESGREZ et HANRIOT.

Commission de revision des statuts.

MM. HANRIOT, A. GAUTIER, DELÉPINE, MOISSAN et VERNEUIL.

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

POUR L'ANNÉE 1906

Président d'honneur :

M. M. BERTHELOT

Président :

M. GAUTIER (A.)

Vice-Présidents :

**MM. BOUVEAULT.
VERNEUIL.**

**MM. MOISSAN.
FREUNDLER.**

Secrétaires :

**MM. BÉHAL.
BERTRAND (G.).**

Vice-Secrétaires :

**MM. MOUREU (Ch.).
HÉBERT.**

Trésorier :

M. PETIT.

Archiviste :

M. DESGREZ.

Membres du Conseil :

**MM. LAUTH.
AUGER.
SIMON.
HANRIOT.
HALLER.
VALEUR.**

**MM. DUPONT (J.).
ANDRÉ.
LINDET.
MAQUENNE.
DELÉPINE.
PASCALIS.**

Membres du Conseil non résidents :

MM. BARBIER, BLAISE, SCHEURER (A.), de FORCRAND

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

(1906)

Siège de la Société : Rue de Rennes, 44.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES BIENFAITEURS (1)

Date de la donation.		fr.
1838.	Silva (R. D.) , a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1894.	Rigout , docteur en médecine, a légué à la Société chimique la nue propriété d'une rente annuelle de 1,200 fr.	
1890.	Les exposants de la classe 49 de l'Exposition universelle de 1889.	8,000
1880.	Solvay et C^{ie} , manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	1,000
1894.	Solvay et C^{ie} , à Dombasle-sur-Meurthe	10,000
1880.	Compagnie de Saint-Gobain , 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	1,000
1894.	Compagnie de Saint-Gobain , 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	5,000
1894.	Perret (Michel) , administrateur de Saint-Gobain, à Paris.	5,000
1894.	Engel (Alfred) , à Mulhouse (Alsace).	5,000
1880.	Menier , manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé)	5,000
1894.	Menier , à Paris.	2,000
1880.	Poirrier , sénateur, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5,000
1894.	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis	5,000
1894.	Scheurer-Kestner , sénateur, à Paris.	5,000
1894.	Fabrique de produits chimiques de Thann (Alsace) . . .	2,000
1894.	Scheurer-Lauth et C^{ie} , à Thann (Alsace).	2,000
1894.	Scheurer (Albert) , à Thann (Alsace).	1,000
1894.	Scheurer (Oscar) , à Thann (Alsace).	500

(1) Chaque année la Société chimique publie, en tête de la liste de ses membres, les noms des membres bienfaiteurs.

Date de la donation.		fr.
1894.	Kestner et C ^{ie} , à Giromagny (Territoire de Belfort). . . .	1,000
1894.	Fabriques de produits chimiques du Nord (Lille). . . .	3,000
1880.	Kuhlmann (Frédérie), manufacturier à Lille (Nord) (décédé).	1,000
1894.	Gillet et fils, à Lyon.	3,000
1894.	Laire (G. de), à Paris.	3,000
1894.	Adrian et C ^{ie} , à Paris.	2,000
1894.	Banque de France, à Paris.	2,000
1894.	Blanchisserie de Thaon (Vosges).	2,000
1894.	Chiris (Léon), sénateur, à Paris.	2,000
1880.	Compagnie des chemins de fer du Midi, 54, boulevard Haussmann.	2,00
	Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucauld.	2,000
1894.	Compagnie générale des produits chimiques du Midi, à Marseille.	2,000
1894.	Coppet (de), à Nice.	2,000
1894.	Établissement Malétra, à Petit-Quévilly (Seine-Inférieure).	2,000
1894.	Favre (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	2,000
1894.	Fabrique de produits chimiques de Dieuze (Alsace-Lor- raine).	2,000
1894.	Klotz (Victor).	2,000
1894.	Manufacture lyonnaise de matières colorantes, à Lyon.	2,000
1880.	Pechiney et C ^{ie} , manufacturiers à Salindres (Gard). . . .	1,000
1894.	Péchiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard).	2,000
1894.	Péchiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard).	500
1881.	Rigaud et Chapoteau, 8, rue Vivienne.	1,000
1894.	Rigaud (de la maison R. et Chap.), à Paris.	2,000
1894.	Schaeffer et C ^{ie} à Pfstatt (Alsace).	2,000
1881.	Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace). .	1,000
1894.	Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace). .	2,000
1889.	Alvergniat, décédé.	1,000
1880.	Armet-de-Lisle, manufacturier, 18, rue Malher.	1,000
1894.	Reliquat des opérations du Comité 19 de l'Exposition de Chicago.	1,500
1894-1901.	Herran, 36, avenue Henri-Martin, Paris.	5,000
1894.	Blin et Blin, à Elbeuf.	1,000
1880.	Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894.	Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894.	Coignet et C ^{ie} , à Lyon.	1,000
1894.	Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, à Paris. .	1,000
1894.	Compagnie générale du gaz, à Paris.	1,000
1880.	Compagnie des salins du Midi, 94, rue de la Victoire. .	1,000
1894.	Couvreux frères, à Paris.	1,000
1880.	Dalsace, manufacturier, 6, rue Rougemont.	1,000
1894.	Deschamps frères, à Vieux-Jeand'heurs (Meuse). . . .	1,000
1880.	Desmazes (Camille), manufacturier, à Paris (décédé). .	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	Desmazures (Gustave), manufacturier, 8, rue du Parc-Royal, à Paris.	1,000
1894.	Desmoutis, Lemaire et C^{ie} , à Paris.	1,000
1894.	Doix Mulaton et Woef , à Lyon.	1,000
1880.	Dollfus (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1880.	Eichthal (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins.	1,000
1887.	Fontaine , 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris.	1,000
1894.	Fumouze , à Paris.	1,000
1894.	Garnier et C^{ie} , à Lyon.	1,000
1880.	Gibert , de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher.	1,000
1880.	Grenet , de la maison Armet-de-Lisle, 1, rue de Courty.	1,000
1894.	Gros, Roman et C^{ie} , à Wisserling (Alsace).	1,000
1880.	Guimet , manufacturier, à Neuville-sur-Saône (Rhône).	1,000
1880.	Gunzburg (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt, Paris.	1,000
1880.	Hachette , libraire-éditeur (décédé).	1,000
1894.	Hébré et Girault , à Paris.	1,000
1881.	Hentsch, Lutscher et C^{ie} , banquiers, 66, rue de la Chaussée-d'Antin.	1,500
1892.	Holtzer (Marcel), aciéristes d'Unieux (Nièvre).	1,000
1894.	Koechlin frères , à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894.	Lambiotte (Georges), à Prémery (Nièvre).	1,000
1894.	Le Bel (Achille).	1,000
1894.	Levainville et C^{ie} , à Paris.	1,000
1894.	Marchéville-Daguin et C^{ie} , à Paris.	1,000
1880.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894.	Mante, Legré et C^{ie} , à Marseille.	1,000
1894.	Max frères , à Paris.	1,000
1894.	Mines de Bouxwiller , à Laneuveville-devant-Nancy.	1,000
1894.	Origet et Destreicher , à Paris.	1,000
1884.	Pharmacie Centrale de France , à Paris.	1,000
1895.	Petit (A.), trésorier de la Société chimique, à Paris.	1,000
1894.	Périer-Le franc , à Paris.	1,000
1894.	Pilon frères et Buffet , à Nantes.	1,000
1887.	Poulenc frères , manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Poulenc frères , manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Raffinerie Say , à Paris.	1,000
1894.	Renard, Corron, Bonnet et C^{ie} , teinturiers, 8, rue Lafont, à Lyon.	1,000
1894.	Schlumberger (Théodore), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894.	Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis , à Paris.	1,000
1894.	Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche (Nord).	1,000
1894.	Steiner (Charles), à Ribeauvillé (Alsace).	1,000
1875.	Suilliot (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	Suilliot (H.), 21, rue Sainte Croix-de-la-Bretonnerie, à Paris.	1,000
1894.	Usines de produits chimiques de Hautmont (Nord).	1,000
1894.	Weiss Fries, à Kingersheim (Alsace).	1,000
1894.	Brasserie de Tantonville.	500
1894.	Lesieur, Desmarais frères, 42, rue des Mathurins, Paris.	500
1894.	Deutsch (les fils de A.).	500
1894.	Fenaille et Despeaux, à Paris.	500
1894.	Grands Moulins de Corbeil.	500
1894.	Guichard, sénateur, à Paris.	500
1894.	Lacroix et C ^{ie} (Antoine), à Trith-Saint-Léger (Nord).	500
1894.	Linet (P.), à Paris.	500
1894.	Marnas (J.-A.), à Thurins (Rhône).	500
1894.	Marquet, à Paris.	500
1894.	Société Lestaque, à Marseille.	500
1894.	Borax Company, à Maisons-Laffitte.	500
1895.	Duclos, frères, fabricants de produits chimiques, à Marseille.	500
1894.	Prince (Amédée), à Paris.	200
1894.	Tancrède, à Paris.	200
1894.	Bardot, à Paris.	100
1894.	Berthier, à Paris.	100
1894.	Stamm, chimiste, à Wesserling (Alsace).	100

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

Date de l'admission.	
1873.	Ador (Émile), 53, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1881.	André (Gustave), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 140, boulevard Raspail, Paris (6 ^e) (*).
1883.	Arata (le Dr Pedro N.), directeur de la oficina quimica y profesor de quimica à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2261, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1884.	Arth (G.), professeur à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1860.	Bardy, 32, rue du Général-Foy, Paris (8 ^e).
1863.	Baubigny, répétiteur à l'Ecole polytechnique, 1, rue Legoff, Paris (5 ^e).
1886.	Béhal (A.), professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie, secrétaire général de la Société, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6 ^e).
1898.	Belugou (Dr Guillaume), licencié ès sciences, pharmacien supérieur, 3, boulevard Victor-Hugo, à Montpellier (Hérault).
1886.	Bert de Lamarre, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
1859.	Berthelot, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris (6 ^e).

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

(*) Le chiffre placé à la droite de l'adresse indique l'arrondissement.

Date
de
l'admission.

1866. **Bolton** (H. Carrington), Cosmos Club, Washington, D. C. (États-Unis).
1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1868. **Bouchardat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1879. **Bourgeois** (Léon), Dr ès sciences, répétiteur à l'Ecole polytechnique, 1, boulevard Henri IV, Paris (4°).
1858. **Caventou** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 43, rue de Berlin, Paris (8°).
1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-University, 116th St. et Amsterdam Ave, New-York (États-Unis).
1873. **Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 174, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1878. **Colby** (Ch. de), School of Mines, Columbia College East, 49th Street cor the Avenue, à New-York (U. S. A.).
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris (5°).
1904. **Conduché**, 21, rue Saint-Paul, Paris (4°).
1871. **Coppet** (de), villa de Coppet, rue Magnan, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris (6°).
1864. **Dewalque**, professeur à l'Université, 2, rue des Joyeuses-Entrées, à Louvain (Belgique).
1898. **Dudley** (Ch.-B.), chimiste, the Pennsylvania Railroad Company Drawer, 334, Altoona (U. S. A.).
1867. **Dupré** (Anatole), 36, rue d'Ulm, Paris (5°).
1903. **Dominguez** (Ivan A.), Director del Museo de Farmacologia, Facultad de Medicina, 2182, Cordeba, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1890. **Étaix**, chef des travaux pratiques de chimie à la Faculté des sciences, 11, rue Lacépède, Paris (5°).
1902. **Fabre** (Ch.), professeur à la Faculté des sciences, 18, rue Fermat, à Toulouse (Haute-Garonne).
1879. **Fauconnier** (Ad.), professeur agrégé de la Faculté de médecine, 36, boulevard des Invalides, Paris (7°).
1893. **Ferrand** (Lucien), 68, rue Ampère, Paris (17°).
1894. **Gascard**, professeur à l'École de médecine; 33, boulevard Saint-Hilaire, à Rouen.
1890. **Genth** (F.-A.), 222, Walnut Street, Philadelphie (États-Unis).
1884. **Gernez** (D.), professeur à l'École centrale des Arts et Manufactures, 80, rue d'Assas, Paris (6°).
1879. **Girard** (Ch.), direct. du Laboratoire municipal, 2, r. de la Cité, Paris.
1883. **Godefroy** (l'abbé), ancien professeur à l'Institut catholique.
1876. **Gorgeu** (Alex.), 3, rue Fernault, à Bourges (Cher).
1883. **Gramont** (A. de), docteur ès sciences physiques, au Vignal, à Pau. (Basses-Pyrénées), et 179, rue de l'Université, Paris (7°).
1877. **Grawitz** (Sam.), 6, rue du Bac, à Charenton-le-Pont (Seine).
1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et C^{ie}, à Thann (Alsace).
1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S.E. (Angleterre).

Date
de
l'admission.

1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris (2°).
1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris (17°).
1893. **Guerlain** (Jacques), à Bécon-les-Bruyères (Seine).
1862. **Guignet**, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 18, rue Laffitte, Paris (9°).
1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
1876. **Haller**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 86, rue Claude-Bernard, Paris (5°).
1887. **Hallopeau** (L.-A.), 4, cité de Varenne (51, rue de Varenne), Paris (7°).
1873. **Hanriot** (Maurice), membre de l'Académie de médecine, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris (6°).
1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1904. **Hinrichs** (Prof. Carl. C) Ph. C., Analytical and consulting Chemist, 4106 Shenandoah, Ave, Saint-Louis Mo. (U. S. A.).
1877. **Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris (11°).
1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (États-Unis).
1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 74, rue du Cherche-Midi, Paris (6°).
1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétra, Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).
1895. **Laire** (Ed. de), 92, rue Saint-Charles, à Paris (12°).
1869. **Lalande** (F. de), 183, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris (6°).
1869. **Le Bel** (Achille), 250, rue Saint-Jacques, Paris (5°).
1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, 113, rue de Longchamp, Paris (16°).
1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
1885. **Martin** (Louis de), au château de Montrebech, par Lezignan (Aude).
1870. **Micé**, recteur honoraire, professeur honoraire de l'Université, 8, rue du Champ-de-Mars, à Bordeaux (Gironde).
1887. **Michel** (Léopold), maître de conférences à la Faculté des sciences, 54, boulevard Maillot, Neuilly (Seine).
1880. **Morley** (Dr H.-Forster), 5, Lyndhurst Road Hampstead, à Londres, N. W. (Angleterre).
1901. **Moraut** (Barthélemy), préparateur à l'Institut de chimie de la Faculté des sciences, 267, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).
1866. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
1879. **Norton** (Dr Thomas-Herbert), C^o the John Crerar Library, Chicago, Ill. (U. S. A.).
1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris (8°).
1860. **Petit** (A.), trésorier de la Société chimique, 8, rue Favart, Paris (2°).
1874. **Poorter** (E. de), chimiste, 4, rue des Moineaux, à Gand (Belgique).
1896. **Quiroga** (Athanasio), professeur à l'Université Calle Montevideo, 1031, à Buenos-Aires (République Argentine).
1878. **Rémont** (Albert), 91, avenue Niel, Paris (17°).

Date
de
l'admission.

- 1891.. **Reverdy**, Laboratoire de chimie pure et appliquée, 80, rue de Coulmiers, à Nantes (Loire-Inférieure).
 1889. **Richards** (Edgar), 16, Lafayette Square, Washington, D. C, (Etats-Unis).
 1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Université, Paris (7^e).
 1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 53, boulevard de Courcelles, Paris (8^e).
 1879. **Sabatier** (Paul), correspondant de l'Institut, professeur de chimie à la Faculté des sciences, 11, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1888. **Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).
 1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris (1^{er}).
 1899. **Tanret** (Georges), 14, rue d'Alger, Paris (1^{er}).
 1887. **Viard** (Georges), répétiteur à l'École Polytechnique, 7, place Saint-Sulpice Paris (6^e).
 1874. **Vignon** (Léo), professeur à l'Université de Lyon (Rhône).
 1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris (5^e).
 1876. **Waller** (Dr Elwyn-Ph.), 7, Franklin Place, Morristown, New Jersey (États-Unis).
 1863. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
 1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur.

MEMBRES RÉSIDENTS

1880. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris (7^e).
 1904. **Adler** (Joseph), pharmacien de 3^e classe, 39, rue des Ecoles, Paris (5^e).
 1899. **Adnet**, constructeur d'appareils pour les sciences, 26, rue Vauquelin, Paris (5^e).
 1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris (3^e).
 1883. **Allain Le Canu** (Jules), 36, quai de Béthune, Paris (4^e).
 1904. **Allard**, pharmacien, 36, rue des Martyrs, Paris (9^e).
 1901. **Ancel** (Louis), ingénieur des Arts et Manufactures, 28, avenue Raphaël, Paris (16^e).
 1904. **André** (Emile), interne à la Maternité, boulevard de Port-Royal, Paris (14^e).
 1888. **Armengaud** aîné, ingénieur civil, 21, boulevard Poissonnière, Paris (2^e).
 1897. **Armingeat** (Pierre), 10 bis, rue Piccini, Paris (16^e).
 1888. **Auger** (V.), 25, rue Humboldt, Paris (14^e).
 1894. **Barbier**, 19, rue Louis-le-Grand, Paris (2^e).
 1903. **Barbieri** (Dr), 5, rue Chomel, Paris (7^e).
 1903. **Barillet** (C.-L.), 89, rue de Turbigo, Paris (3^e).
 1876. **Barruel** (Paul), industriel, 70, rue d'Alleray, Paris (15^e).

date
de
l'admission.

1903. **Bauché** (Joseph), pharmacien de 1^{re} classe, 39, rue Vaneau, Paris (7^e).
1889. **Becquet** (C.), 5, rue Jacques-Dulud, Neuilly (Seine).
1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris (5^e).
1902. **Béranger** (Lucien), 6, rue de Lesdiguières, Paris (4^e).
1903. **Berger**, 5, rue Claude-Bernard, Paris (5^e).
1894. **Berlemont** (C.), constructeur d'appareils de chimie, 11, rue Cujas, Paris (5^e).
1896. **Bernard**, ingénieur-chimiste, 86, rue d'Amsterdam, Paris (8^e).
1905. **Bernard** (J.-P.-Lucien), 3, rue Jacob, Paris (6^e).
1904. **Berthaud** (S.), ingénieur chimiste, 7 *bis*, boulevard Rochechouart, Paris (9^e).
1898. **Berthe**, pharmacien, 71, rue Saint-Antoine, Paris (4^e).
1900. **Berthelot** (Daniel), professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 3, rue Mazarine, Paris (6^e).
1891. **Bertrand** (Gabriel), chef du service de chimie biologique à l'Institut Pasteur, 24, rue Dutot, Paris (15^e).
1901. **Besson**, ingénieur des Arts et Manufactures, 44, rue des Ecoles, Paris (5^e).
1874. **Bidet** (André), 96, boulevard Saint-Germain, Paris (5^e).
1899. **Bidet** (Félix), 13, rue de Médicis, Paris (5^e).
1904. **Billon** (Jean), chimiste diplômé de la Faculté des Sciences, 11, rue Cassette, Paris (6^e).
1899. **Binet du Jassonneix** (Armand), 52, boulevard St-Jacques, Paris (14^e).
1899. **Blanchard**, pharmacien, 89, rue de Vanves, Paris (14^e).
1896. **Blanc** (G.), 2, rue Nicolas-Charlet, Paris (15^e).
1892. **Blondel**, 283, boulevard Raspail, Paris (14^e).
1905. **Bonaparte** (S. A. le Prince Roland), 10, avenue d'Iéna, Paris (16^e).
1897. **Bordé** (Paul), ingénieur-opticien, 29, boulev. Haussmann, Paris (9^e).
1896. **Boudouard** (Octave), préparateur du cours de chimie minérale au Collège de France, 87, rue Monge, Paris (5^e).
1899. **Bougault**, pharmacien de l'hôpital Trousseau, rue Michel-Bizot, Paris (19^e).
1906. **Bourdet** (Louis), pharmacien de 1^{re} classe, interne à l'Asile clinique de Sainte-Anne, 1, rue Cabanis, Paris (14^e).
1885. **Bouveault**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 97, rue Monge, Paris (5^e).
1877. **Bréal** (Émile), 71, rue de Buffon, Paris (5^e).
1901. **Brenans**, pharmacien, 1, place Montrouge, Paris (14^e).
1904. **Breteau**, pharmacien major, 5, square du Croisic, Paris (15^e).
1894. **Brissemoret**, chef de laboratoire à l'Académie de médecine, 58, rue La Fontaine, Paris (16^e).
1894. **Brissonnet**, licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe, 10, rue de la Tour, Paris (16^e).
1892. **Brochet**, préparateur à l'École de physique et de chimie, 30, avenue des Gobelins, Paris (13^e).
1902. **Brunel**, préparateur au Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris (3^e).
1894. **Buchet**, directeur de la Pharmacie centrale de France, rue de Jouy, Paris (4^e).

- Date
de
l'admission.
1895. **Bugniot**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, 34, rue de la Ville-L'Évêque, Paris (8^e).
1886. **Bullier** (L.-M.), ingénieur chimiste, administrateur de la Société des carbures métalliques, 64, rue Gay-Lussac, Paris (5^e).
1899. **Caffin**, 9, rue Lagrange, Paris (5^e).
1890. **Cambier**, 64, rue Gay-Lussac, Paris (5^e).
1888. **Carez** (Henri), 157, boulevard Haussmann, Paris (8^e).
1873. **Carnot**, membre de l'Institut, ingénieur des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris (6^e).
1896. **Carrion**, chef de laboratoire à l'hôpital Saint-Antoine, Paris (12^e).
1874. **Cazeneuve** (D^r Paul), 17, rue Duroc, Paris (7^e).
1895. **Chabaud** (Victor), constructeur d'instruments de précision, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris (6^e).
1905. **Chamagne** (Georges), Etablissement Byla Jeune, à Gentilly (Seine).
1896. **Charabot** (E.), docteur ès sciences, 3, rue Jadin, Plaine Monceau, Paris (17^e).
1893. **Charon**, 19, rue du Sommerard, Paris (5^e).
1904. **Charpentier**, Etablissement Poulenc frères, 31, rue Parmentier, à Ivry (Seine).
1888. **Chassevant** (Allyre), professeur agrégé à la Faculté de médecine 7, rue Magellan, Paris (8^e).
1888. **Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, 1, rue Lacépède, Paris (5^e).
1902. **Chavannes**, agrégé préparateur à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris (5^e).
1896. **Chenal**, 22, rue de la Sorbonne, Paris (5^e).
1898. **Chesneau** (Gabriel), ingénieur en chef des mines, professeur à l'École des mines, 18, rue des Pyramides, Paris (1^{er}).
1903. **Chevroz** (de), préparateur à l'École Polytechnique, 33, rue Gay-Lussac, Paris (5^e).
1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue Falguière, Paris (15^e).
1863. **Christofle**, 56, rue de Bondy, Paris (10^e).
1903. **Clausmann** (Paul), préparateur au laboratoire de M. Gautier, Faculté de Médecine, 46, rue Vavin, Paris (6^e).
1858. **Clermont** (Ph. de), 38, rue du Luxembourg, Paris (6^e).
1900. **Coffinier** (Charles), à Presles (Seine-et-Oise).
1904. **Coignard** (Alexis), ingénieur chimiste, Laboratoire d'analyses et de recherches, 65, rue Claude-Bernard, Paris (5^e).
1879. **Colson** (Albert), examinateur à l'École Polytechnique, 47, rue de Vaugirard, Paris (6^e).
1886. **Combes** (Charles), 29, avenue Rapp, Paris (7^e).
1897. **Copaux** (Hippolyte), chef des travaux pratiques d'analyses à l'École de physique et de chimie industrielles, 58, boulevard Saint-Marcel, Paris (13^e).
1897. **Cordier** (P.-L.), pharmacien, 27, rue de la Villette, Paris (19^e).
1894. **Cornette**, pharmacien, 157, rue Nationale, Paris (13^e).
1897. **Corriez**, pharmacien, 294, rue de Belleville, Paris (20^e).
1900. **Coste**, préparateur à la Faculté des sciences, 5, avenue de Paris, à Thiais (Seine).

Date
de
l'admission.

1902. **Cousin**, pharmacien en chef de l'hôpital Broussais, 96, rue Didot, Paris (14°).
1897. **Couturier** (Charles), pharmacien, 3, rue Washington, Paris (8°).
1897. **Croulard** (Georges), 70, rue Saint-Maur, Paris (11°).
1905. **Damond** (Émile), 28, rue des Annelets, Paris (19°).
1884. **Darzens** (Georges), répétiteur à l'École Polytechnique, 22, avenue Ledru-Rollin, Paris (12°).
1864. **Davanne**, 82, rue des Petits-Champs, Paris (2°).
1897. **Debierne**, 18, rue des Grands-Augustins, Paris (6°).
1896. **Defacqz**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 7, rue du Vieux-Colombier, Paris (6°).
1874. **Delachanal**, 66, rue du Cardinal-Lemoine, Paris (5°).
1898. **Delange**, 197, avenue du Maine, Paris (14°).
1894. **Delépine**, pharmacien de l'hôpital Bretonneau, 111, rue Broca, Paris (13°).
1891. **Demont**, 77, rue Gravel, à Levallois-Perret (Seine).
1888. **Demoussy**, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret (Seine).
1901. **Desmots** (Henri), pharmacien, 65, rue d'Angoulême, Paris (11°).
1891. **Desesquelle** (Dr), 14, rue de Beaune, Paris (7°).
1891. **Desgrez**, professeur agrégé à la Faculté de Médecine, , 78, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
1903. **Dhomée** (René), préparateur au Conservatoire des Arts-et-Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris (3°).
1878. **Dietz** (Henri), 173, rue de Charenton, Paris (12°).
1898. **Dimitri** (Georges), chef-adjoint du Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 5, rue Victor-Considérant, Paris (14°).
1903. **Dinesmann** (Adolphe), chimiste diplômé de la Faculté des sciences de Paris, 43, rue Perronnet, à Neuilly-sur-Seine.
1888. **Ditte**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 27, quai de la Tournelle, Paris (5°).
1904. **Droz** (Maurice), 5, rue Flatters Paris (5°).
1905. **Dubrisay** (René), ingénieur des manufactures de l'État, 3, rue Jacob, Paris (6°).
1905. **Duchemin** (R.-P.), 6, rue Chanoinesse, Paris (4°).
1902. **Duclaux** (Jacques), docteur ès-sciences à l'Institut Pasteur, 24 rue Dutot, Paris (15°).
1897. **Dufau**, 55, rue du Cherche-Midi, Paris (6°).
1897. **Duffourc**, pharmacien de 1^{re} classe, 19 rue Drouot, Paris (9°).
1906. **Dujardin**, constructeur d'instruments de précision, 24, rue Pavée, Paris (4°).
1901. **Dumesnil** (Ernest), pharmacien 24, rue du Pont-Louis-Philippe, Paris (4°).
1896. **Dupont** (François), ingénieur chimiste, 96, rue d'Hauteville, Paris (10°).
1892. **Dupont** (Justin), 34, rue La Bruyère, Paris (9°).
1906. **Duprez**, sous-chef des travaux à l'École de physique et de chimie, 78, avenue des Ternes, Paris.
1897. **Duval**, licencié ès sciences, 28, rue d'Assas, Paris (6°).

Date
de
l'admission.

1879. **Engel**, professeur à l'École centrale, 2, rue Rosa-Bonheur, Paris (15°).
 1875. **Etard** (A.), examinateur à l'École Polytechnique, 14, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
 1880. **Expert-Besançon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris (13°).
 1885. **Famel** (Pierre), pharmacien, 86, rue de la Réunion, Paris (20°).
 1901. **Faure**, pharmacien, 26, rue des Petits-Champs, Paris (2°).
 1880. **Fernbach** (Aug.), 3, square du Croisic, Paris (15°).
 1898. **Ferré**, pharmacien, 142, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
 1880. **Fiévet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris (2°).
 1895. **Fourneau** (Ernest), 7, rue Le Goff, Paris (5°).
 1905. **François**, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, 16, rue Boissonnade, Paris (14°).
 1902. **Frémont** (Jean), 9, rue Freycinet, Paris (16°).
 1905. **Frenkel** (Michel), docteur ès-sciences, chimiste, 12, rue de l'Université, Paris (7°).
 1892. **Freundler**, docteur ès sciences, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, 6, place Denfert-Rochereau, Paris (14°).
 1905. **Funk** (Casimir), 28, rue Ernest-Renan, Paris (5°).
 1904. **Gallois** (Ch.), pharmacien de 1^{re} classe, 9, rue de la Perle, Paris (3°).
 1890. **Garnier** (Charles), pharmacien, 16, rue Royale, Paris (8°).
 1904. **Gasnier** (Maxime), chimiste diplômé de la Faculté des Sciences, 8, place du Puits-de-l'Hermite, Paris (5°).
 1891. **Gasselin**, pharmacien en chef de l'Hôpital Tenon, 4, rue de Chine, Paris (20°).
 1905. **Gaudechon** (H.), chef des Travaux à la Station de chimie végétale de Meudon, 47, rue Claude-Bernard, Paris (5°).
 1868. **Gautier** (Arm.), membre de l'Institut, 9, place des Vosges, Paris (4°).
 1883. **Gautier** (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris (15°).
 1901. **Girard** (Pierre), pharmacien de 1^{re} classe, 50, rue des Lombards, Paris (1^{er}).
 1884. **Giraud** (H.), chef du Laboratoire de la Compagnie des chemins de fer de l'Est, 23, rue du Grand-Prieuré, Paris (11°).
 1904. **Glaive** (Maurice), directeur de l'Usine pour le traitement des Quinquinas, 31, rue du Port, à Nogent-sur-Marne (Seine).
 1894. **Gobert**, pharmacien, 40, rue des Acacias, Paris (17°).
 1904. **Godchot** (Marcel), ingénieur chimiste, préparateur particulier de chimie organique à l'École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6°).
 1896. **Gorges**, pharmacien, 72, boulevard de Strasbourg, Paris (10°).
 1903. **Goupil** (Emile-Paul), préparateur à la Faculté de médecine, 77, rue Dareau, Paris (14°).
 1892. **Granger** (A.), professeur à l'École d'application de la Manufacture de Sèvres, 88, avenue des Ternes, Paris (17°).
 1888. **Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, 47, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris (14°).
 1893. **Griner**, préparateur à la Faculté des sciences, 48, rue Gay-Lussac, Paris (5°).

Date
de
l'admission.

1900. **Griveau** (René), chef adjoint des travaux chimiques à l'École centrale des arts et manufactures, 5, impasse Royer-Collard, Paris (5°).
1904. **Guary-Lorilleux**, ingénieur des Arts et Manufactures, 16, rue Suger, Paris (6°).
1891. **Guerbet**, pharmacien en chef de la Maison municipale de Santé, 200, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris (10°).
1903. **Guillemard**, préparateur à la Faculté de médecine, Paris.
1903. **Halphen** (Georges), chimiste au Laboratoire du Ministère du Commerce, 244, boulevard Saint-Germain, Paris (7°).
1888. **Hamonet** (l'abbé J.), professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard, Paris (6°).
1900. **Haudepin** (Eugène), 33, rue Marceau, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1896. **Hazard**, ingénieur, 20, rue Fessart, à Boulogne-sur-Seine.
1893. **Hébert** (Alexandre), 15, rue Vauquelin, Paris (5°).
1904. **Helbronner** (André), docteur ès-sciences, 6, rue des Petits-Hôtels, Paris (10°).
1904. **Henri** (Victor), préparateur de physiologie à la Faculté des sciences, 13, rue du Val-de-Grâce, Paris (5°).
1899. **Héret**, pharmacien en chef de l'hôpital Trousseau, 166, rue Michel-Bizot, Paris (12°).
1904. **Hérissay** (Henri), pharmacien de 1^{re} classe, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6°).
1903. **Hermann** (Jean), fondé de pouvoirs des fabriques F. Hoffmann, La Roche et C^{ie}, 7, rue Saint-Claude, Paris (3°).
1874. **Herran**, 36, avenue Henri-Martin, Paris (16°).
1887. **Herrenschmidt**, 66, rue des Marais, Paris (10°).
1905. **Holderer**, ingénieur des Arts-et-Manufactures, 99, rue du Cherche-Midi, Paris (6°).
1897. **Hollard** (A.), docteur ès-sciences, chef du Laboratoire central des usines de la Compagnie française des métaux, 72, rue de la Gare, à Saint-Denis (Seine).
1900. **Hubac**, pharmacien de 1^{re} classe, 9, rue Bridaine, Paris (17°).
1897. **Jaboin**, pharmacien, 27, rue Miromesnil, Paris (8°).
1891. **Jannettaz** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, répétiteur. l'École Centrale, 68, rue Claude-Bernard, Paris (5°).
1880. **Jay** (Henri), 96, rue Michel-Bizot, Paris (12°).
1897. **Jean** (Alexandre), 15, rue Froidevaux, Paris (14°).
1895. **Joannis**, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, chargé de cours à la Faculté des sciences, 2, rue du Ponceau, à Châtillon, Bagneux (Seine).
1905. **Kahn** (Henry-Morel), licencié ès-sciences, 154, boulevard Haussmann, Paris (8°).
1899. **Kayser**, docteur ès sciences, directeur du Laboratoire des fermentations, à l'Institut national agronomique, 9 *bis*, rue d'Assas, Paris (6°).
1898. **Kling** (André), chef adjoint des Travaux d'analyses, à l'École de physique et de chimie, 1, rue Vauquelin, Paris (5°).
1894. **Klotz** (Henry) 12, rue de Tilsitt, Paris (8°).

Date
de
l'admission.

1904. **Kohn-Abrest** (Émile), préparateur au Laboratoire de toxicologie de la Préfecture de police, 37, quai d'Anjou, Paris (4^e).
1873. **Kreiss** (Adolphe), administrateur directeur des Brasseries de la Meuse, Sèvres (Seine-et-Oise).
1903. **Lacour**, 60, rue Ampère, Paris (17^e).
1898. **Lacombe** (Henri), 5, avenue du Marché, à Charenton (Seine).
1905. **Lacroix** (Hun Kiarbeyendian), pharmacien, 29, rue Philippe-de-Girard, Paris (10^e).
1895. **Lafay** (Dr), 54, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris 9^e.
1892. **Laffitte** (Vincent de), docteur ès sciences, 2, square du Roule, Paris (8^e).
1884. **Lafont**, pharmacien en chef de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris (5^e).
1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris (15^e).
1897. **Lambert**, 4, rue de la Tour-des-Dames, Paris (9^e).
1905. **Landrieu**, préparateur au Collège de France, 4, rue de la Paix, à Saint-Cloud (Seine-et-Oise).
1882. **Landrin** (Édouard), 76, rue d'Amsterdam (9^e).
1890. **Lantz**, 115, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (établissement Poirrier et d'Alsace).
1897. **Lanzenberg**, 62, rue Dutot, Paris (15^e).
1892. **Lapicque** (Auguste), maître de conférences à la Faculté des sciences, 6, rue Dante, Paris (5^e).
1891. **Lapresté** (Auguste), professeur au lycée Buffon, 7, rue Nicolas-Charlet, Paris (15^e).
1904. **Lazennec**, interne en pharmacie à l'Asile de Ville-Evrard (Seine).
1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de physique au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
1905. **Lavenir**, docteur ès sciences, 52, rue du Docteur-Blanche, Paris (16^e).
1901. **Layraud**, pharmacien, 23, rue de Varenne, Paris (7^e).
1896. **Lebeau** (Paul), professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6^e).
1878. **Le Chatelier** (H.), professeur au Collège de France et à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6^e).
1905. **Lecoq**, interne en pharmacie à l'hôpital de la Maternité, boulevard de Port-Royal, Paris (14^e).
1906. **Lefranc**, fabricant de couleurs, 18, rue de Valois, Paris (1^{er}).
1888. **Léger** (E.), pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, 208, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris (8^e).
1898. **Le Goff** (Dr J.), 178, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris (8^e).
1905. **Lemaire** (Jacques), 2, place Voltaire, Paris (11^e).
1864. **Lemoine** (Georges), membre de l'Institut, professeur à l'École Polytechnique, ingénieur en chef des ponts et chaussées, 76, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6^e).
1897. **Lépinos**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de La Vrillière, Paris (1^{er}).
1895. **Lequin**, 94, rue Jouffroy, à Paris (17^e).
1903. **Le Ray**, pharmacien à la Pharmacie centrale de France, 19, rue de Jouy, Paris (4^e).
1904. **Leroux** (Henri), pharmacien, préparateur des Cours de chimie organique à l'École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6^e).

Date
de
l'admission.

1888. **Leroy**, professeur au lycée Michelet, 245, boulevard Raspail, Paris (14^e).
1889. **Lespieau**, agrégé de l'Université, 61, rue Claude-Bernard, Paris (5^e).
1905. **Lesure** (André), pharmacien de 1^{re} classe, licenciés ès-sciences, 7 rue du Bac, Paris (7^e).
1888. **Lextreit**, pharmacien honoraire des Hôpitaux, 153, rue de Charenton, Paris (12^e).
1860. **Lhote (L.)**, 16, rue Chanoinesse, Paris (4^e).
1882. **Lindet** (Léon), professeur à l'Institut national agronomique, boulevard Saint-Germain, 108, Paris (6^e).
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle, Paris (7^e).
1900. **Locquin** (René), Dr ès-sciences, 103, rue Monge, Paris (5^e).
1885. **Lodin**, ingénieur des mines, 46, rue Desbordes-Valmore, Paris (16^e).
1898. **Loiseau**, 7, rue du Rocher, Paris (8^e).
1903. **Lombard** (Maurice), préparateur à la Faculté des sciences, P. C. N., 23, rue de la Glacière, Paris (13^e).
1901. **Longuet**, pharmacien de 1^{re} classe, 50, rue des Lombards, Paris (1^{er}).
1883. **Louguinine**, professeur à l'Université de Moscou, 77, avenue de Malakoff, Paris (16^e).
1897. **Loyer**, 147, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e).
1888. **Macquaire** (P.), directeur de la maison Defresne, 2, rue du Château, aux Lilas (Seine).
1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris (14^e).
1898. **Maillard** (Dr Louis), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 26, rue des Ecoles, Paris (5^e).
1895. **Mallèvre** (Alfred), directeur du Laboratoire de physiologie et de zootechnie de l'Institut agronomique de Joinville-le-Pont, 64, rue Claude-Vellefaux, Paris (10^e).
1901. **Manson** (Henri-Ferdinand), pharmacien de 1^{re} classe, chimiste analyste diplômé de l'Institut Pasteur, 37, rue Galilée, Paris (16^e).
1881. **Maquenne** (Léon), professeur au Muséum, 19, rue Soufflot, Paris (5^e).
1892. **Marage**, docteur en médecine et docteur ès sciences, 10, rue Duphot, Paris (1^{er}).
1899. **March** (François), Dr ès-sciences, 46, rue Montmartre, Paris (2^e).
1894. **Marboutin** (Félix), 78, boulevard Saint-Michel, Paris (6^e).
1896. **Marie** (Ch.), préparateur à la Faculté des sciences, 98, rue du Cherche-Midi, Paris (6^e).
1897. **Marquis**, 28, avenue des Gobelins, Paris (5^e).
1900. **Martin** (Adolphe), pharmacien, 7, rue Lesdiguières, Paris (4^e).
1900. **Martine** (Camille), licencié ès sciences, 7, rue de Lécluse, Paris (17^e).
1899. **Masson** (Henri), 2, rue de Lisbonne, Paris (8^e).
1891. **Matignon**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 18, boulevard Carnot, à Bourg-la-Reine (Seine).
1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris (10^e).
1888. **Meillère** (G.), 15, rue du Cherche-Midi, Paris (6^e).
1905. **Métral** (Pierre), agrégé de l'Université, professeur à l'école Jean-Baptiste-Say, 239, rue Lafayette, Paris (10^e).

Date
de
l'admission.

1883. **Meunier** (Jean), Dr ès sciences, chef des travaux chimiques à l'École centrale, 15, rue des Ecoles, Paris (5°).
1894. **Midy**, pharmacien de 1^{re} classe, 113, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris (8°).
1897. **Miremont**, 8, rue du Vieux-Colombier, Paris (6°).
1892. **Moche** (Georges), ingénieur chimiste, licencié ès sciences physiques, 29, rue du Château-d'Eau, Paris (10°).
1877. **Moissan** (Henri), membre de l'Institut, 7, rue Vauquelin, Paris (5°).
1902. **Moniotte** (Maurice), 104, rue Saint-Maur, Paris (11°).
1905. **Monteilhet** (A.), ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur-conseil, 90, boulevard Richard-Lenoir, Paris (11°).
1897. **Montreuil**, 19, boulevard Magenta, Paris (10°).
1905. **Monvoisin**, chef des travaux de chimie à l'École vétérinaire d'Alfort (Seine).
1902. **Moreau** (Hippolyte), pharmacien de 1^{re} classe, rond-point de Longchamp, Paris (16°).
1890. **Moreigne** (Henri), à la Clayette (Saône-et-Loire).
1897. **Mouneyrat** (Dr), 20, rue Godot-de-Mauroi, Paris (9°).
1890. **Moureu** (Charles), docteur ès sciences, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 84, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
1896. **Mourlot** (A.), licencié ès sciences, 5, rue Herschel, Paris (6°).
1872. **Muntz** (Achille), membre de l'Institut, professeur à l'Institut agromomique, 14, rue de Condé, Paris (6°).
1892. **Muttelet** (Fernand), ingénieur chimiste, docteur ès sciences, 98, rue de Paris, à Vincennes (Seine).
1891. **Nägeli** (Ernest), 31, rue Buffon, Paris (5°).
1903. **Neveu** (Raoul), constructeur d'appareils en verre soufflé, 35, rue de la Montagne-Sainte-Genève, Paris (5°).
1902. **Nomblot**, préparateur de chimie appliquée à la Faculté des sciences, 138, avenue Daumesnil, Paris (12°).
1883. **Ogier** (Jules), membre du Comité consultatif d'hygiène publique, chef du laboratoire de toxicologie, à la Préfecture de police, 49, rue de Bellechasse, Paris (7°).
1874. **Olivier** (Louis), doct. ès sciences, direct. de la *Revue générale des sciences pures et appliquées*, 22, rue du Général-Foy, Paris (8°).
1893. **Oliviero**, ex-préparateur à l'École de Pharmacie, 21, boulevard du Cours-la-Reine, à Boulogne-sur-Seine.
1891. **Otto** (Marius), Dr ès-sciences, 5, avenue du Bois-de-Boulogne, Paris (16°).
1906. **Padé**, chimiste industriel, 17, rue du Bouloi, Paris (1^{re}).
1896. **Pagès**, 34, boulevard Henri IV, Paris (4°).
1892. **Parra Mantois**, maître verrier, 30, rue Lebrun, Paris (13°).
1905. **Pascalis**, président de la Chambre syndicale des Produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris (3°).
1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris (10°).
1899. **Paix-Séailles** (Charles), étudiant ès sciences, 159 bis, boulevard Montparnasse, Paris (6°).
1890. **Péchar**d, chargé de cours à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris (6°).

Date
de
l'admission.

1905. **Pellerin** (Auguste), industriel, 30, rue de Grammont, Paris (2°).
1905. **Pérard** (Joseph), ingénieur des Arts-et-Manufactures, licencié ès-sciences, 42, rue Saint-Jacques, Paris (5°).
1900. **Perraudin**, pharmacien, 70, rue Legendre, Paris (17°).
1903. **Peytel** (Pierre), ingénieur agronome, 6, rue Saint-Philippe-du-Roule, Paris (8°).
1899. **Philippe** (Louis), préparateur au Muséum, 48, rue de la Clé, Paris (5°).
1898. **Pillet** (Louis), 16, rue Saint-Merri, Paris (4°).
1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).
1893. **Polonowsky** (Max.), villa Medicis, 35, rue de l'Arbalète, Paris (5°).
1875. **Portes**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris (10°).
1888. **Poulenc** (Camille), docteur ès sciences, 122, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1870. **Prud'homme** (M.), 78, avenue de la Grande-Armée, Paris (17°).
1872. **Prunier**, directeur de la Pharmacie centrale des hôpitaux, 47, quai de la Tournelle, Paris (5°).
1901. **Quennessen** (L.), 15, avenue de Tourville, Paris (7°).
1896. **Quillard** (Charles), 111, boulevard de l'Hôpital, Paris (13°).
1898. **Radais** (A.), pharmacien, 18, rue de Ménilmontant, Paris (20°).
1902. **Rampont**, à Montmorency (Seine-et-Oise).
1901. **Rasetti**, pharmacien, 20, rue Jouvenet, Paris (16°).
1894. **Régnard** Dr Paul, professeur à l'Institut agronomique, directeur-adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne, 224, boulevard Saint-Germain, Paris (7°).
1904. **Renaud** (Jean-André), interne des Hôpitaux, 74, boulevard Magenta, Paris (10°).
1901. **Rengade** (Etienne), licencié ès sciences, 104, rue d'Assas, Paris (6°).
1892. **Réquier**, pharmacien en chef de l'Asile de Villejuif (Seine).
1903. **Reynier** (J.), constructeur d'instruments de physique et de chimie, 10, rue Victor-Cousin, Paris (5°).
1864. **Riban** (J.), professeur adjoint à la Faculté des sciences, professeur à l'École des Beaux-Arts, 85, rue d'Assas, Paris (6°).
1903. **Robert** (L.), chimiste diplômé de la Faculté des sciences, 92, boulevard de Port-Royal, Paris (13°).
1837. **Robin**, pharmacien, 22, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
1899. **Rochat**, ingénieur, 2, rue du Marché-Saint-Honoré, Paris (1^{re}).
1897. **Roques** (Ferdinand), pharmacien de 1^{re} classe, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris (4°).
1904. **Rousselet-Delattre** (Joseph), essayeur du commerce, chimiste, diplômé de la Faculté des sciences, Belle Croix, 108, Grande-Rue à Montgeron (Seine-et-Oise).
1904. **Roy** (Édouard), ingénieur chimiste, 28, rue de Châteaudun, Paris (9°).
1898. **Rubenovitch**, préparateur à la Faculté des sciences, 50, rue Lhomond, Paris (5°).
1905. **Sagot** (A.), 18, rue de la Sorbonne, Paris (5°).
1886. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris (4°).
1905. **Sauton** (Benjamin), 3, avenue de l'Observatoire, Paris, (6°).

Date
de
l'admission.

1889. **Sauvageot** (Louis-Auguste), 58, rue Ledru-Rollin, Adamville, Parc-Saint-Maur (Seine).
1897. **Sauvalle**, 8, boulevard des Capucines, Paris (9°).
1900. **Sazerac** (Robert), licencié ès sciences, 55, rue Claude-Bernard, Paris (5°).
1861. **Schlœsing** (Th.), membre de l'Institut, 67, quai d'Orsay, Paris (7°).
1890. **Schlumberger** (E.), 20, rue de la Cure, Paris (16°).
1899. **Schmitt**, docteur en médecine, 6, rue Villersexel, Paris (7°).
1900. **Silz** (Eugène), secrétaire de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, 156, boulevard Magenta, Paris (10°).
1893. **Simon** (Louis), 45, rue d'Ulm, Paris (5°).
1901. **Sommelet**, au laboratoire de chimie de M. Béhal, École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6°).
1880. **Sorêt** (Lucien), 113, rue Garibaldi, à Saint-Maur-Adamville (Seine).
1897. **Soulès**, 28, place des Vosges, Paris (4°).
1897. **Tabariès de Grandsaignes**, membre de la Société géologique de France, 30, rue de Civry, Paris (16°).
1901. **Tallon** (Emile), licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe, au Perreux (Seine).
1905. **Tardy** (Albert), docteur ès-sciences, 133, boulevard Saint-Michel, Paris (5°).
1893. **Tassilly**, chef des travaux à l'École de physique et de chimie, 6, rue des Ursulines, Paris (5°).
1896. **Thibault** (Paul), pharmacien de 1^{re} classe, licencié ès sciences, préparateur à l'École de pharmacie, 13, rue Michelet, Paris (6°).
1899. **Thompson** (Albert), chimiste, 51, rue de Passy, Paris (16°).
1903. **Thurneysen**, ancien élève de l'École Polytechnique, successeur de la, maison Alvergniat-Chabaud, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris (6°).
1897. **Tiffeneau**, interne à l'hôpital Boucicaut, rue de la Convention, Paris (15°).
1903. **Tisserand** (Henri), pharmacien, 7, rue Davy, Paris (17°).
1904. **Trannoy** (René), préparateur au Collège de France, 8, rue Madame, Paris (6°).
1887. **Trillat**, 5, rue Alboni, Paris (16°).
1895. **Triollet**, pharmacien, 31, rue Bonaparte, Paris (6°).
1859. **Troost** (L.), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris (6°).
1900. **Umbgrove**, 19, rue Monge, Paris (5°).
1902. **Vadam** (Philippe), ancien expert au Laboratoire municipal, 29, rue Mogador, Paris (9°).
1896. **Valeur** (Amand), 142, boulevard Montparnasse, Paris (14°).
1904. **Vallée** (Ernest), sous-chef des travaux de chimie à l'École municipale de physique et de chimie, 11, rue du Caire, Paris (2°).
1890. **Van-Eijk**, Place de Javaux, Ile Saint-Denis (Seine).
1885. **Varet**, docteur ès sciences, 4, rue des Abbesses, Paris (18°).
1894. **Vauthier-Marcq**, pharmacien de 1^{re} classe, 98, rue du Chemin-Vert, Paris (11°).
1898. **Vayass**, étudiant en médecine, 158, rue Saint-Jacques, Paris (5°).
1888. **Vée** (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris (4°).

Date
de
l'admission.

1894. **Verley** (A.), 4, rue du Général-Henrion-Berthier, à Neuilly-sur-Seine.
 1880. **Verneuil** (Aug.), 80, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
 1904. **Viard**, préparateur à l'École municipale de physique et de chimie, 5, rue Parrot, Paris (12°).
 1879. **Vieille** (Paul), membre de l'Institut, directeur des poudres et salpêtres, 12, quai Henri IV, Paris (4°).
 1869. **Vigier** (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris (10°).
 1902. **Vila** (Antony), préparateur à l'institut Pasteur, 243, boulevard Raspail, Paris (14°).
 1880. **Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
 1894. **Viron** (Dr), pharmacien en chef de la Salpêtrière, Paris (13°).
 1866. **Vogt** (G.), directeur de la manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
 1901. **Wahl**, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des sciences, à la Sorbonne, Paris (5°).
 1905. **Weimann** (Charles), chimiste diplômé de l'Université de Paris, 27, rue Berthollet, Paris (5°).
 1905. **Weisweiler** (Gustave), 9, rue Magellan, Paris (8°).
 1895. **Winter** (J.), chef de laboratoire à la Faculté de médecine, 44, rue Saint-Placide, Paris (6°).
 1888. **Wyrouboff** (G.), professeur au Collège de France, 20, rue Lacépède, Paris (5°).
 1903. **Zelger** (Georges), 11, rue Claude-Bernard, Paris (5°).

MEMBRES NON RÉSIDENTS

1902. **Abenoit** (Maxime), place Notre-Dame, à Montmorillon (Vienne).
 1907. **Abouchacra**, pharmacien, place Hamidié, à Beyrouth (Syrie).
 1902. **Ageña Battilana** (R. de la), professeur, ingénieur, Casellista Torino, à Turin (Italie).
 1895. **Aguar** (Alberto d'), docteur en médecine, à l'École Polytechnique, laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal).
Alby (l'abbé), professeur au Petit Séminaire, rue de l'Esquille, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1881. **Allary** (Eugène), chef du Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
 1902. **Alliot** (Henri), directeur du Laboratoire de recherches scientifiques et industrielles de M. G. Jacquemin, à Malzéville (Meurthe-et-Moselle).
 1897. **Aloy** (Jules-François), chargé du cours de chimie biologique à la Faculté de médecine, 22, Grande-Allée, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1899. **Alves** (Lima), agronome et démonstrateur de chimie à l'École polytechnique de Lisbonne (Portugal).
 1902. **Amic** (René), à Avignon (Vaucluse).
 1864. **Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 8, rue Clisson, à Nantes (Loire-Inférieure).

Date
de
l'admission.

1888. **André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
1902. **Andreau** (Roland), chimiste à la Pharmacie centrale, 54, rue de Cléry, Paris (2^e).
1904. **Ané** (Louis), licencié ès sciences, à Boulogne-sur-Gesse (Haute-Garonne).
1901. **Anquetil** (Edouard), pharmacien, à Port-Louis (île Maurice).
1902. **Anselme** (Alexandre d'), ingénieur chimiste des usines Solvay et C^{ie}, à Le Salin-de-Giraud (Bouches-du-Rhône).
1897. **Argyropoulos** (Tassos, D.), pharmacien de 1^{re} classe, à Smyrne (Turquie).
1863. **Arnaud**, professeur au Muséum, 63, rue Buffon, Paris (5^e).
1899. **Arruda** (Jacintho Botelho), docteur en médecine, Rua de S. João de Deus, à Ponta Delgada (Ile Saint-Michel), Açores, viâ Lisbonne.
1875. **Asselin**, 2, rue de Compiègne, Paris (10^e).
1894. **Astre**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1901. **Astruc**, préparateur à l'École de pharmacie de Montpellier (Hérault).
1884. **Athanasesco** (N.), professeur à la Faculté de médecine, 21, strada Shibey Voda, à Bucarest (Roumanie).
1904. **Atwater** (W. V.), professor of Chemistry, Chemical Laboratory, Wesleyan University, Middletown, Conn; (U. S. A.).
1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
1904. **Aymé** (Albert), vérificateur des Tabacs, Hôtel Schaal, à Bergerac (Dordogne).
1896. **Babu Nagendra Nath Sen Gupta**, druggist, 36, Lower Chitpore Road, Poudzari Balakhana, Calcutta (Indes).
1904. **Bacalerie** (H.), licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe, à Bagnac (Haute-Garonne).
1870. **Baeyer** (Adolf von), professeur à l'Université de Munich, Bavière.
1884. **Bailhache**, 53 ter, route Nationale, à Viroflay (Seine-et-Oise).
1905. **Baillaud**, pharmacien de 1^{re} classe, à l'Observatoire de Toulouse (Haute-Garonne).
1905. **Baldy**, docteur en pharmacie, pharmacien à Castres (Tarn).
1905. **Ballard** (Pierre), pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue Aiguillerie, à Montpellier (Hérault).
1898. **Barache**, pharmacien, à Fourchambault (Nièvre).
1902. **Barbe** (Frédéric), chimiste, 22, rue Gambetta, à Toulouse (Haute-Garonne).
1895. **Barbey**, pharmacien, à Flixécourt (Somme).
1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1896. **Bardin** (Jean), pharmacien-chimiste, 40, rue de l'Écuyer, à Bruxelles (Belgique).
1883. **Bardot** (Ch.), ingénieur des arts et manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris (15^e).
1887. **Barral** (Dr Etienne), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 9, rue Victor-Hugo, à Lyon (Rhône).
1902. **Barreau**, pharmacien, à Mareuil-sur-Lay (Vendée).
1886. **Barruel** (Numa), chimiste, 66, rue Saint-Léonard, à Honfleur (Manche).

Date
de
l'admission.

1904. **Bataille** (Pierre), pharmacien, avenue de la Gare, à Perpignan (Pyrénées-Orientales).
1888. **Barthe**, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 6, rue Théodore-Ducos, à Bordeaux (Gironde).
1905. **Baron** (Emile), fabricant de savons, 5, boulevard Romieu, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1902. **Baud** (Achille), docteur ès sciences, 19, rue Sainte, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1905. **Baud** (Emile), docteur ès sciences, chargé de cours de Chimie appliquée à la Faculté des sciences, avenue d'Assas (maison Pibarot), à Montpellier (Hérault).
1904. **Bauer**, docteur ès sciences, 56, rue Gay-Lussac, Paris (5^e).
1896. **Baugé** G., pharmacien, à Cœuilly, par Champigny-sur-Marne (Seine).
1891. **Bayrac**, professeur agrégé des Facultés de médecine, 5, rue de l'Observance, à Montpellier (Hérault).
1893. **Beilstein**, Académie des sciences, 8^e ligne, n° 17, à Saint-Petersbourg, W. O. (Russie).
1905. **Bellenot** (Gustave), professeur de chimie à l'Ecole de commerce de Neuchatel (Suisse).
1898. **Benker** (Camille), ingénieur-chimiste, 129, rue Martre, à Clichy (Seine).
1893. **Benneville** (James S. de), 90, Post office, Yokohama (Japon).
1889. **Berg**, (A.), professeur suppléant de chimie à l'Ecole de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1896. **Bergé** (Albert), agrégé, chef des travaux chimiques à l'Université, 112, rue de la Poste, à Bruxelles (Belgique).
1902. **Bergevin** (Celestin), pharmacien de 1^{re} classe, ancien interne des hôpitaux, à Sully-sur-Loire (Cher).
1903. **Bernard**, pharmacien, 50, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1902. **Bernardin** (Albert), pharmacien de 1^{re} classe, rue des Chapeliers, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Bernhard**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Etrépagny (Eure).
1898. **Besson**, professeur adjoint à l'Université, 5, impasse Cauvigny, à Caen (Calvados).
1900. **Beutel** (Dr Ernst), assistant am Chem. Institut d. k. k. techn. Hochschule, à Graz (Autriche).
1904. **Bezie** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, 46, rue Desjardins, à Angers (Maine-et-Loire).
1906. **Biais** (A.), docteur en médecine et en pharmacie, professeur à l'Ecole de médecine de Limoges (Haute-Vienne).
1886. **Biosca** (Dr Placido), 112, S. Ignacio, à la Havane (Cuba).
1898. **Bistrzycki**, professeur de chimie générale à l'Université de Fribourg (Suisse).
1890. **Blaise** (Victor), 88, boulevard Beaumarchais, Paris (11^e).
1895. **Blaise** (E.-E.), professeur à l'Institut de chimie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1902. **Blancher**, pharmacien, avenue Félix-Faure et place Saint-Roch, à Menton (Alpes-Maritimes).

Date
de
l'admission.

1890. **Blanchon-Allegret**, produits chimiques, 8, place Bellecour, à Lyon (Rhône).
1877. **Blarez** (le Dr Charles), professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie, 3, rue Gouvion, à Bordeaux (Gironde).
1903. **Bleicher** (Dr), chimiste diplômé, à Aix-les-Bains (Savoie).
1903. **Bloch**, pharmacien-major des troupes coloniales, corps d'occupation de Chine, à Tien-Tsin (Chine).
1898. **Bodroux**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 3, rue de Mexico, à Poitiers (Vienne).
1903. **Bogdan** (Stefan), docteur ès sciences, privat docent à l'Université de Genève, Calca Plevnei, 84, à Bucarest (Roumanie).
1903. **Bogert** (Marston Taylor), Columbia University, 116th, St. et Amsterdam Ave, New-York (U. S. A.).
1897. **Bonelli** (Dr Chev. Luigi Giorgio), pharmacien, à Stresa (Italie).
1905. **Bongert**, 50, rue du Chemin-de-Fer, à Courbevoie (Seine).
1898. **Bonjean** (Edmond), chef du Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 59 bis, boulevard Bineau, parc de Neuilly (Seine).
1890. **Bonna** (Dr Auguste-E.), 6, avenue Florissant, à Genève (Suisse).
1905. **Bordès** (Dr), directeur des Laboratoires du ministère des Finances, professeur suppléant au Collège de France, 58, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6^e).
1905. **Bontoux**, chimiste de la Société de Savonnerie marseillaise (Tempres et C^{ie}), 10, rue Vendel, à Marseilles (Bouches-du-Rhône).
1902. **Boucher** (Charles), 35, avenue de la Brasserie, à Bruxelles (Belgique).
1905. **Bouchard** (Georges), licencié ès sciences, industriel, à Dijon (Côte-d'Or).
1902. **Bouchetal de la Roche**, licencié ès sciences physiques, 40, rue Victor-Hugo, à Lyon (Rhône).
1905. **Boudouy** (Théophile), professeur à l'Ecole de médecine et de pharmacie, rue de Montfort, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1906. **Bouet-Amigo** (Miguel), docteur ès sciences, professeur de chimie organique, à l'Université, passage Reloy, 3, 2.^e Barcelone (Espagne).
1904. **Bouley** (Victor), [ingénieur-chimiste, 90, rue Caumartin, à Lille (Nord).
1888. **Boulvain** (Aimé), directeur de la soudrière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1896. **Bourcet** (Dr Paul), 2, rue de la Garenne, à Montereau (Seine-et-Marne).
1902. **Bourdès**, pharmacien, 4, rue de Metz, à Toulouse (Haute-Garonne).
1886. **Bourgeois** (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
1897. **Bourgeois** (Roger), 14, avenue du Chemin-de-Fer, le Raincy (Seine-et-Oise).
1903. **Bourion**, agrégé préparateur à la Faculté des sciences, 66, rue du Cardinal-Lemoine, Paris (5^e).
1902. **Bouzat** (Albert), maître de conférences à la Faculté des sciences, 21, rue d'Échange, à Rennes (Ille-et-Vilaine).

Date
de
l'admission.

1899. **Boutemy**, pharmacien, ex-préparateur à la Faculté de médecine, à Marcoing (Nord).
1904. **Bousquet** (Pierre), pharmacien de 1^{re} classe, 7, rue de la Corniche, à Nice (Alpes-Maritimes).
1895. **Braconnier** (A.), 9, quai Marcellis, à Liège (Belgique).
1903. **Braemer** (Alfred), chimiste, 46, quai Jayr, à Lyon (Rhône).
1880. **Brigonnnet** père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).
1891. **Brison** (J.), Ingénieur chimiste, 5, rue Saint-Claude, Paris (3^e).
1897. **Brisac** (Marc), bibliothécaire-adjoint de la ville, 30, rue Servient, à Lyon (Rhône).
1896. **Brizard**, professeur au Collège Sainte-Barbe, Paris (5^e).
1905. **Brousse** (Amédée), pharmacien de 1^{re} classe, à Figeac (Lot).
1895. **Brunel**, lieutenant d'artillerie à la Commission centrale de la réception des poudres, à Versailles (Seine-et-Oise).
1893. **Brunner**, professeur à l'Université, 3, avenue Davel, à Lausanne (Suisse).
1905. **Bruno**, ingénieur agronome, directeur du Laboratoire départemental, à Boulogne-sur-Mer (Pas-de-Calais).
1895. **Buart** (Charles), chimiste, apartado, 908, à Mexico (Mexique).
1881. **Buisine** (A.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1904. **Bunel**, chimiste du service des Mines, directeur général des Travaux publics, 76, rue Takou, à Hanoï (Tonkin).
1882. **Burcker**, 40, rue Denfert-Rochereau, Paris (5^e).
1905. **Burmam** (Jacques), licencié ès sciences, assistant au laboratoire de l'Académie de Neuchâtel (Suisse).
1888. **Cabanes** (Ch.), chimiste, rue de Seine, à Croisset-les-Rouen (Seine-Inférieure).
1905. **Cabannes** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, à l'Asile d'aliénés, à Montpellier (Hérault).
1897. **Caillot** (Théodore), pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, à Caen (Calvados).
1902. **Camichel**, maître de conférences de physique à la Faculté des sciences, 11, rue Bayard, à Toulouse (Haute-Garonne).
1904. **Cantoni**, 14, boulevard James Fazy, à Genève (Suisse).
1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1889. **Cappelle**, pharmacien de 1^{re} classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).
1897. **Carré**, chimiste, licencié ès sciences, à Luzarches (Seine-et-Oise).
1903. **Carré** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, 20, boulevard Mac-Mahon, à Nice (Alpes-Maritimes).
1901. **Cari-Mantrand** (M.), chimiste expert, 9, quai du Sud, à Cette (Hérault).
1905. **Cartier-Ferréol**, huiles essentielles et extraits, 6, rue Chevalier-Roze, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1903. **Castel**, 7, boulevard de Reims, à Roubaix (Nord).
1904. **Casqueja** (Bento de Souza), professeur à l'École Polytechnique, Directeur de la papeterie de Caïma, à Porto (Portugal).
1904. **Catel** (Jules), préparateur à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Date
de
l'admission.

1903. **Cateysson** (Henry), pharmacien, pharmacie Bourgeois, à Laon (Aisne).
 1902. **Cattaert** (Paul), pharmacien de 1^{re} classe, rue du XX^e-Siècle, à Mons-en-Barœul (Nord).
 1893. **Causse**, chargé de cours à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
 1895. **Cavalier** (Jacques), professeur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1883. **Chabrie** (Pierre-Camille), chargé de cours, sous-directeur du Laboratoire d'enseignement pratique de la chimie appliquée de la Faculté des sciences, 83, rue Denfert-Rochereau, Paris (14^e).
 1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1876. **Chandler** (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis).
 1896. **Charpy** (G.), docteur ès sciences, 27, avenue de la Gare, à Montluçon (Allier).
 1902. **Chastagnol** (Henri), chimiste, à Souillac (Lot).
 1902. **Chatagnier**, villa des Saisons, boulevard Victor-Hugo, à Grasse (Alpes-Maritimes).
 1905. **Chaubet** (Louis), pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue Chartron, à Carcassonne (Aube).
 1903. **Chaumeil**, docteur-pharmacien, à Annonay (Ardèche).
 1905. **Chauvenet** (Edouard), préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 14, rue des Pins, à Montpellier (Hérault).
 1902. **Chavastelon**, professeur adjoint à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
 Le chef du Laboratoire de chimie de la section technique de l'artillerie, 1, place Saint-Thomas-d'Aquin, Paris (7^e).
 1885. **Chenel** (Louis), chimiste, 10, rue Aunier, à Nogent-sur-Marne (Seine).
 1886. **Chesnaïs**, industriel, 22, boulevard Cauchoise, à Rouen (Seine-Inférieure).
 1897. **Chiris** (Georges), à Grasse (Alpes-Maritimes).
 1877. **Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
 1905. **Chomat** (l'abbé Pierre), licencié ès-sciences, professeur, 8, rue Gille-Cœur, Paris (6^e).
 1891. **Chuard**, prof. de chimie agricole, à l'Université de Lausanne (Suisse).
 1890. **Chuit** (Philippe), docteur ès sciences, maison Chuit, Naef et C^{ie}, avenue d'Arve, à Genève (Suisse).
 1905. **Cicile** (Charles), chimiste expert, 7, rue de Valois, Paris (1^{er}).
 1889. **Claisen** (Dr L.), professeur à l'Université, Bleibtrenstrasse, 38/39, à Berlin Charlottenburg (Allemagne).
 1889. **Closel** (F. du), ingénieur, 89, chemin de Gerland, à Lyon (Rhône).
 1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 12, quai Brotteaux, Lyon (Rhône).
 1899. **Colani**, 19, rue Vauquelin, Paris (5^e).
 1896. **Collet**, 5, place des Capucins, à Lyon (Rhône).
 1902. **Collier** (Philippe-Davies), 35, Lullington Road, Anerley, Londres S. E. (Angleterre).
 1884. **Coloriano**, docteur ès sciences, professeur à l'École normale de Bucarest (Roumanie).

Date
de
l'admission.

1905. **Combes**, pharmacien, route de Versailles, à Billancourt (Seine).
 1896. **Cornet** (Albert), 49, rue Saint-Jacques, à Amiens (Somme).
 1902. **Corrie** (David), Nobel's Explosives Company, Polmont Station N. B. Scotland (Angleterre).
 1877. **Corron**, à Villeurbanne (Rhône).
 1895. **Corvisy**, professeur au lycée Gay-Lussac, 6, rue Saint-Benoît, à Limoges (Haute-Vienne).
 1905. **Cossa** (Manuel Fernandez), professeur à l'Ecole supérieure de pharmacien de Coimbre (Portugal).
 1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).
 1903. **Coulon**, 21, rue de l'Avenir, à Asnières (Seine).
 1892. **Courtois**, 28, rue de la Briche, à Saint-Denis (Seine).
 1904. **Courtot**, ancien élève de l'Ecole Polytechnique: licencié ès sciences, Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1886. **Couturier** (François), Maître de conférences à la Faculté des sciences, 243, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).
 1902. **Couzi** (Adolphe), chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de Toulouse (Haute-Garonne).
 1862. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, 88, Marlborough St., à Boston (Mass.).
 1995. **Crémieu** licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe, rue Gambetta, à Cette (Hérault).
 1890. **Crismer** (Léon), professeur à l'Ecole militaire, 58, rue de la Concorde, à Bruxelles (Belgique).
 1904. **Danzel** (Lucien), pharmacien de 1^{re} classe, 20, place Beauvoisine, à Rouen (Seine-Inférieure).
 1902. **Darier** (Georges), docteur ès sciences, 22, place Saint-Antoine, à Genève (Suisse).
 1905. **Daubrée**, directeur de l'usine Solvay et C^{ie}, au Salin-de-Giraud (Bouches-du-Rhône).
 1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).
 1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).
 1902. **Debœuf** (Fernand), pharmacien honoraire, ancien interne des hôpitaux de Paris, ancien chef de Laboratoire de recherches cliniques à l'hôpital Saint-Louis, 18, rue du Vertpré, à Nevers (Nièvre).
 1896. **Defourneaux** (Georges), ingénieur-chimiste au Laboratoire municipal, 24, rue Philippe-de-Girard, Paris.
 1884. **Delacre**, professeur à l'Université, chaussée de Courtrai, 129, à Gand (Belgique).
 1899. **Delacroix**, essayeur de la garantie, 123, Grande-Rue, à Besançon (Doubs).
 1894. **Delancey**, W. Ward, préparateur de chimie, school of mines, Columbia College, 41, East Forty-Ninth street, à New-York (États-Unis).
 1902. **Delannoy** (Auguste), pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue du Pré-Saint-Gervais, Paris (19^e).
 1904. **Delattre**, pharmacien, à Arras (Pas-de-Calais).
 1893. **Deleccœuillerie** (A.), préparateur au laboratoire de Pharmacie de l'Université de Gand (Belgique).

Date
de
l'admission.

1905. **Delestang** (Paul), chimiste, 12, boulevard Baille, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1902. **Demolis** (Louis), docteur ès sciences, 21, Corratierie, à Genève (Suisse).
1895. **Demôlon** (S.), ancien interne des hôpitaux, pharmacien de 1^{re} classe, à Bayonne (Basses-Pyrénées).
1889. **Denigès** (Dr), professeur à la Faculté de médecine de l'Université, 53, rue d'Alzon, Bordeaux (Gironde).
1901. **Derrien** (Eugène), chef des travaux de chimie biologique à la Faculté de médecine de l'Université de Montpellier (Hérault).
1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 2, rue de la Grande-Armée, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1901. **Deschamps**, pharmacien, 23, rue de Lyon, à Avallon (Yonne).
1902. **Descudé**, chargé de cours à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1900. **Desfontaines** (Marcel), 12, quai de la Mégisserie, Paris (1^{er}).
1895. **Desforges** (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, à Méru (Oise).
1890. **Desvignes** (F.), 3, rue de Rueil, à Colombes (Seine).
1877. **Dewilde** (P.), 1, quai du Lemane, à Genève (Suisse).
1893. **Didier** (L.-G.), préparateur à la Faculté des sciences, 69 bis, boulevard de Courcelles, Paris (8^e).
1897. **Dienert**, 8, place de la Mairie, à Saint-Mandé (Seine).
1902. **Dionnaud** (l'abbé René), professeur à l'Institut catholique, 3, rue Rabelais, à Angers (Maine-et-Loire).
1886. **Domergue**, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Donard**, 11, rue Édouard-Detaille, Paris (17^e).
1902. **Donzé** (Gaston), préparateur de chimie organique à la Faculté de médecine de Lille (Nord).
1882. **Doremus** (Dr Ch.-A.), professeur, Lex Avenue, 92, New-York (États-Unis).
1905. **Dorronso** (Dr B.), professeur d'analyse chimique à l'Université de Grenade (Espagne).
1903. **Dubreuil** (Louis), 179, rue d'Alésia, Paris (14^e).
1896. **Ducru**, O. Dr ès-sciences, contrôleur de l'administration de l'armée, 195, rue de l'Université, Paris (7^e).
1902. **Duffour**, pharmacien, 3, rue Saint-Pantaléon, à Toulouse (Haute-Garonne).
1894. **Duisberg** (L.), directeur des fabriques de matières colorantes, autrefois Bayer et C^{ie}, à Elberfeld (Allemagne).
1902. **Dupuy** (Paul), ingénieur civil, 3, rue d'Alsace-Lorraine, à Toulouse (Haute-Garonne).
1902. **Durand** (Ernest), docteur ès-sciences, villa Les Grottes, 59, à Genève (Suisse).
1898. **Duriou** (Joseph), château du Bastit, par Gramat (Lot).
1902. **Dusterbehn** (Dr), Blumenstrasse, 3 i, à Heidelberg (Allemagne).
1886. **Effront** (Dr Jean), 72, rue du Marais, à Boitsfort-lez-Bruxelles (Belgique).

Date
de
l'admission.

1883. **Ehrmann** (E.), 67, rue de Rochechouart, Paris (9^e).
1891. **Essner** (Jules), 81, rue de la Côte-Saint-Thibault, à Bois-Colombes (Seine).
1905. **Euler** (von Hans), docteur, professeur agrégé de chimie à l'Université de Stockholm, à Solfläsch Elfsjö (Suède).
1894. **Eury**, 2, rue du Temple, à La Rochelle (Charente-Inférieure).
1904. **Faucon**, chef des travaux de chimie à l'École de pharmacie de Montpellier (Hérault).
1895. **Favrel**, chargé de Cours à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1905. **Faye** (André), directeur de l'usine de Saint-Louis, société nouvelle des raffineries de sucre de Saint-Louis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1905. **Feige**, ingénieur chimiste, 26, cours du Chapitre, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1899. **Ferdinand** (René), pharmacien de 1^{re} classe, 43, rue de Lyon, à Paris (12^e).
1889. **Férée** (Jules), chef des travaux chimiques à l'Institut chimique, 34, rue Sellier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1905. **Ferrier** (Calixte), 2, boulevard du Parc, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1898. **Fesquet**, ancien élève de l'École normale, professeur au collège de Dunkerque, 44, avenue Faidherbe, à Malo-les-Bains (Nord).
1872. **Fèvre** (A.), à Cannes, écluse par Montereau (Seine-et-Marne).
1902. **Feyt** (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, 48, rue Bayard, à Toulouse (Haute-Garonne).
1884. **Figuier** (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1896. **Fillion** (Ph.-J.), professeur de chimie à l'Université Laval, à Québec (Canada).
1892. **Fischer** (E.), professeur à l'Université, 35, Georgenstrasse, à Berlin (Allemagne).
1891. **Flavitzky** (Dr F.), professeur à l'Université de Kasan (Russie).
1903. **Fleig** (C.), préparateur de physiologie à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1889. **Fleurent** (Emile), professeur de chimie industrielle au Conservatoire national des Arts et Métiers, 5, villa du Château, à Bois-Colombes (Seine).
1905. **Florence**, docteur en médecine, préparateur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1901. **Fonseca** (Dr Angelo da), médecin, rua do Corpo de Deus, D^o 58, à Coimbra (Portugal).
1895. **Fonzes-Diacon** (Dr Henri), professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1885. **Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1904. **Forel** (D.), 18, rue Hohenlohe, à Strasbourg (Alsace).
1898. **Fosse**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Lille (Nord).

Date
de
l'admission.

1901. **Fouard** (Eugène), attaché à l'Institut Pasteur, 71, rue de la Procession, Paris (15°).
1893. **Fournier**, 18, rue Le Verrier, Paris (6°).
1905. **Fournier** (Paul), fabricant de bougies, 46, boulevard de Longchamps, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1872. **Franchimont** (D^rA.-J.-N.), professeur à l'Université, Rapenburg, 104, à Leyde (Pays-Bas).
1902. **Frébault** (Paul), pharmacien de 1^{re} classe, 16, Grande-Allée, à Toulouse (Haute-Garonne).
1900. **Frossard** (Henri), ex-chimiste au Laboratoire municipal, à Ronchamp (Haute-Saône).
1899. **Frutiger** (Dr), 3, rue du Général-Dufour, à Genève (Suisse).
1903. **Fuchs** (Charles), pharmacien, ex-interne des hôpitaux, 19, rue Carnot, à Vesoul (Haute-Saône).
1904. **Gacon** (Dr), pharmacien de 1^{re} classe, 4, cours Morand, à Lyon (Rhône).
1905. **Gadais**, licencié ès sciences, chimiste expert, 14, place de la Bourse, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1899. **Gagnière** (Jean), 6, rue Ballainvilliers, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1901. **Gailhat** (G.), pharmacien de 1^{re} classe, licencié ès sciences, Usine de dynamite à Galdacano, près Bilbao (Espagne).
1900. **Galimard**, docteur en pharmacie, préparateur de chimie médicale à la Faculté de médecine, 84, rue Pasteur, à Lyon (Rhône).
1883. **Gall** (Henri), directeur de la Société d'électro-chimie, 5, rue Albert-Joly, à Versailles (Seine-et-Oise).
1898. **Gambier**, 208 bis, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris (10°).
1893. **Gardair** (Aimé), directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, 51, rue Saint-Ferréol, à Marseille (B.-du-R.).
1906. **Gardinier** (Raoul), professeur à l'Ecole de Roches, à Verneuil (Eure).
1888. **Gastine** (G.), délégué régional du service phylloxérique au Ministère de l'agriculture, vice-président de la Société d'agriculture, directeur du laboratoire de la Société d'agriculture, 32, rue Croix-de-Régner, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1904. **Gauthier-Damien**, chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1905. **Gavard** (Marius), 45, chemin de la Mandraque, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1904. **Gay**, rue Pierre-Sarrazin, Paris (6°).
1901. **Genton** (Albert), pharmacien, à Barraux (Isère).
1903. **Georget** (Ernest), pharmacien de 1^{re} classe, 180, rue de Paris, à Saint-Mandé (Seine).
1896. **Gérard** (Dr E.), pharmacien supérieur, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 32, rue des Pyramides, à Lille (Nord).
1899. **Gesché** (Louis), chargé de cours à l'Université, rue Monkoven, 3, à Gand (Belgique).
1887. **Gigodot et Laprévôté**, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).

- Date
de
l'admission.
1904. **Gill** (J.-M.), professeur à l'Université Vanderbilt, à Nashville Tennessee (U. S. A.).
1905. **Gill** (J. T. Mc.), professeur de chimie à l'Université Vanderbilt Nashville, Tennessee (U. S. A.).
1895. **Gillet** (Camille), docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, à Verviers (Belgique).
1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1895. **Girardet** (Fernand), chef des travaux à l'École supérieure de pharmacie, 43, faubourg Saint-Jean, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1902. **Girardot** (René), pharmacien de 1^{re} classe, ancien interne des hôpitaux, place Marlier-Monjean, à Valence (Drôme).
1902. **Giran**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1875. **Giraud**, chimiste, à la Manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
1905. **Giraud** (Victor), directeur de l'usine Saint-Charles (Société nouvelle des raffineries de sucre de Saint-Louis), à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1894. **Givaudan** (Xavier), fabricant de produits chimiques, 35, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1903. **Givaudan** (Léon), fabricant de produits chimiques, à Vernier, près Genève (Suisse).
1875. **Gladysz**, directeur des usines de Mante, Lagré et C^{ie}, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).
1905. **Gladysz** (Thadée), fils, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Glaizot**, à Aber Wrac'h (Finistère).
1904. **Godfrin**, professeur au lycée Faidherbe, 98, rue Barthelemy-Delessaul, à Lille (Nord).
1905. **Gouin** (Adolphe), ingénieur des Arts et Manufactures, fabricant de sucre et raffineur de soufre, président du Syndicat des fabricants de savons, 118, grand chemin de Toulon, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1903. **Gourmand** (Victor), ingénieur chimiste, 4, rue Grandville, à Saint-Mandé (Seine).
1902. **Granderye**, chimiste au laboratoire de teinture à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1894. **Gras** (J.), pharmacien, allée de la Liberté, à Cannes (Alpes-Mar.).
1880. **Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1877. **Green**, (W. H.), 204, North, 36th Street, à Philadelphie (États-Unis).
1895. **Grégoire de Bollemont** (E.), docteur de l'Université, 39, place Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie et de pharmacie, 171, Brixton Road, à Londres (Angleterre).
1899. **Grignard** (Victor), chef des travaux de chimie générale à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1898. **Grimal** (Émilien), professeur suppléant de physique et de chimie, à l'École de médecine et de pharmacie d'Alger (Algérie).
1901. **Groffier** (Charles), docteur ès sciences chimiques, thier de Bonhay, 73, Liège (Belgique).

Date
de
l'admission.

1895. **Guelliot**, pharmacien, à Vouziers (Ardennes).
 1902. **Guerreau** (Henri E.), 5, rue Victor-Massé, Paris (9^e).
 1896. **Guichard** (Marcel), 4, rue Lavoisier, à Meudon (Seine-et-Oise).
 1901. **Guigues**, professeur à la Faculté française de médecine et de pharmacie, à Beyrouth (Syrie).
 1900. **Guilbaud** (Gaston), pharmacien de 1^{re} classe, à Bressuire (Deux-Sèvres).
 1901. **Guillot** (F. Claude), docteur en médecine, directeur de la Polyclinique médico-chirurgicale, Cortes, 662, y Lauria, Barcelone (Espagne).
 1905. **Guisan** (Edouard), ingénieur de l'usine de la C^{ie} générale des pétroles, 61, route d'Aix, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
 1883. **Guntz**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue Hermite, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1890. **Guye** (Philippe-A.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
 1888. **Guyot** (Alfred), à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1900. **Habel**, docteur ès sciences à l'Université de Genève (Suisse).
 1896. **Haddon** (Edward), Chemist of Beau Plan, Pamplemousse (Ile Maurice).
 1905. **Hardelay**, industriel, 40, rue d'Anjou, Paris (8^e).
 1900. **Harries**, professeur à l'Université, Dusterbrook, 37, à Kiel (Allemagne).
 1868. **Haefely**, 11, rue du Rhône, à Mulhouse (Alsace).
 1902. **Hemmer** (Paul), 14, rue de la Pomme, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1904. **Hendrixson** (W. S.), professeur, collège Grinnell, à Yowa (U. S. A.).
 1906. **Herbet**, industriel, 18, rue de la Pépinière, Paris (8^e).
 1904. **Herisson-Laparré**, directeur de la Manufacture nationale des poudres et salpêtres, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1894. **Hérault**, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie).
 1903. **Hill** (Ranalds) "Wicklefield", Burghill Road, Sydenham, S. E. Londres (Angleterre).
 1902. **Hochstetter** (G.), ingénieur en chef des établissements Kuhlmann, 5, rue de Lille, à Marquette (Nord).
 1904. **Hollande**, pharmacien de 1^{re} classe, à Chambéry (Savoie).
 1896. **Holleman** (A.-F.), docteur-professeur, 59, Oosterpark, à Amsterdam (Pays-Bas).
 1901. **Hugot** (C.), docteur ès sciences, chef des travaux à la Faculté des sciences, 10, rue Albret, à Bordeaux (Gironde).
 1886. **Hugounenq** (L.), professeur de chimie minérale à la Faculté de médecine, 24, quai de la Guillotière, à Lyon (Rhône).
 1904. **Huidolro** (Luis), professeur à l'Université, chef du Laboratoire national de chimie de la République Argentine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
 1904. **Huot**, chimiste, essayeur du commerce, 38, rue Émile-Renouf, au Havre (Seine-Inférieure).
 1894. **Imbert** (A.), chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

Date
de
l'admission.

1884. **Istrati**, laboratoire de chimie organique, 10, quai de la Dambovita, à Bucarest (Roumanie).
1905. **Jacob** (René), chimiste de la maison Gillet et fils, à Izieux (Loire).
1885. **Jacquemin** (Georges), chimiste, à Malzéville, près Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Jaubert** (Dr Georges), docteur ès sciences, Rédacteur des *Actualités Scientifiques*, 155, boulevard Malesherbes, Paris (17°).
1900. **Javillier**, professeur à l'Ecole de médecine et de pharmacie, 11 ter, rue Nicolas-Simon, à Tours (Indre-et-Loire).
1898. **Jeancard** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, à Cannes (Alpes-Maritimes).
1873. **Jeanmaire** (P.), chimiste, maison frères Kœchlin, 21, rue d'Altkirch, à Mulhouse (Alsace).
1897. **Job**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Toulouse (Haute-Garonne).
1867. **Joffre** (Jules), 2, route de Saint-Leu, à Montmorency (Seine-et-Oise).
1892. **Johnson** (Dr Manuel), professeur à l'Université, Obispo 53, Apartado 466, à la Havane (Cuba).
1896. **Joncoux**, pharmacien de 1^{re} classe, 6, rue Vullfran, à Abbeville (Somme).
1902. **Joubert** (Ernest), pharmacien de 1^{re} classe, Les Mureaux (Seine-et-Oise).
1903. **Jouniaux** (Arsène), pharmacien de 1^{re} classe, à Templeuve (Nord).
1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
1899. **Jouve**, ingénieur, 12, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
1891. **Juillard**, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).
1901. **Kassapian** (Joseph), chimiste, 7, rue Bahdjé-Capon, à Constantinople (Turquie).
1877. **Kienlen** (Paul), directeur technique de l'usine de produits chimiques alumineux, à Bédarieux Hérault).
1887. **Klobb**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1866. **Kœchlin** (Horace), 19, avenue du Mont-Riboudet, à Rouen (Seine-Inférieure).
1888. **Kœchlin** (Edouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Loerrach, (Grand-Duché de Bade).
1902. **Komppa** (Dr Gustave), professeur de chimie et directeur du Laboratoire de l'Institut polytechnique d'Helsingfors (Finlande).
1900. **Kondakow** (Ivan), professeur, 39, rue de Riga, à Jurieff (Russie).
1905. **Korschun** (Georg), privat docent à l'Université de Karkow (Russie).
1903. **Kossel** professeur à l'Université de Heidelberg (Allemagne).
1900. **Kournakow** (N. S.), professeur à l'Institut des Mines, à Saint-Petersbourg (Russie).
1900. **Kraus** (Alfred), docteur ès sciences, 10, rue Marbeuf, Paris.
1882. **Krause** (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen (Anhalt).
1901. **Krützig**, professeur à l'Université, 27, rue du Parc, à Liège Belgique).
1904. **Kuffler**, chimiste, à Gyor (Hongrie).

Date
de
l'admission.

- 1904. **Labbé** (Albert), interne à l'asile de Ville-Evrard, par Neuilly-sur-Marne (Seine-et-Oise).
- 1890. **Labesse**, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).
- 1900. **Laborde**, pharmacien en chef des hôpitaux civils, à Toulouse (Haute-Garonne).
- 1897. **Lacaze**, directeur, professeur de l'École de chimie et de teinture, cours Fauriel-Vivaraïse, à Saint-Étienne (Loire).
- 1869. **Ladenburg**, professeur à l'Université, 43, Kaiser Wilhelmstrasse, Breslau (Allemagne).
- 1904. **Lafitte**, industriel, à Dax (Landes).
- 1905. **Lafond** (Louis), chef des travaux de pharmacie à l'École de médecine, 4, place Sadi-Carnot, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
- 1905. **Lagatu**, professeur à l'École nationale d'agriculture, 2, rue Baunes, à Montpellier (Hérault).
- 1904. **Lainville** (René), essayeur du commerce, 5, rue Bergeret, à Bayonne (Basses-Pyrénées).
- 1903. **Laloue** (G.), chimiste à l'usine Roure Bertrand fils, à Grasses (Alpes-Maritimes).
- 1894. **Lambiotte**, à Prémery (Nièvre).
- 1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
- 1902. **Landauer** (Edmond), 46, avenue Legrand, à Bruxelles (Belgique).
- 1902. **Larroche** (J.), chimiste, 19, rue du Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).
- 1905. **Lasserre** (A.), docteur en pharmacie, 14, rue du 14-Juillet, à Pau (Basses-Pyrénées).
- 1905. **Laurent** (Charles), professeur à l'École de médecine et de pharmacie, 5, rue de la Cochardière, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
- 1902. **Laurent** (Félix), pharmacien de 1^{re} classe, 4, rue Michel-Chasle, Paris.
- 1903. **Lavalle**, professeur de chimie à l'Université de Buenos-Ayres, 717, Rivadavia (République Argentine).
- 1894. **Lavaux**, 1, place de la Sorbonne, Paris (5^e).
- 1905. **Le Chatelier** (André), ingénieur en chef de la marine, 331, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
- 1901. **Lecorneur**, pharmacien, 65, rue Monge, Paris (5^e).
- 1895. **Ledent** (Marcel), docteur ès sciences, préparateur à l'Université de Liège (Belgique).
- 1894. **Lederlen**, directeur de la Blanchisserie de Thaon (Vosges).
- 1896. **Lefèvre** (Léon), ingénieur, 64, Chaussée-d'Antin, Paris (9^e).
- 1903. **Lefèvre** (Alfred), chimiste à Mont-sous-Vaudrey (Jura).
- 1897. **Lejeune** (Georges), directeur de la brasserie de l'Atlantique, 53, quai de Paludade, à Bordeaux (Gironde).
- 1899. **Le Meur** (Henri), pharmacien à Pontrieux (Côtes-du-Nord).
- 1902. **Lemoult**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
- 1901. **Lenfant** (L.), pharmacien de 1^{re} classe, 35 bis, rue des Chantiers, à Versailles (Seine-et-Oise).
- 1892. **Lengfeld** (Félix), 202, Stockton, St, San Francisco (Etats-Unis).

Date
de
l'admission.

1901. **Lenher** (Victor), Ph. D., professeur de chimie à l'Université de Wisconsin, à Madison (Wisc.) (U. S. A.).
1893. **Lenoble** (E.), 28 bis, rue Négrier, à Lille (Nord).
1882. **Lepercq** (Gaston), 3, rue Martin, Lyon (Rhône).
1888. **Lepierre** (Charles), professeur de chimie à l'École industrielle, à Coimbra (Portugal).
1901. **Lerat**, usine Velpy, à Reims (Marne).
1890. **Le Royer** (Alexandre), docteur ès sciences, 19, rue Tœpffer, à Genève (Suisse).
1891. **Lescène**, pharmacien, à Livarot (Calvados).
1881. **Lésér** (Georges), 125, rue Vendôme, à Lyon (Rhône).
1875. **Lescœur**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1894. **Leteur** (F.), préparateur au laboratoire d'enseignement et de recherches chimiques de la Faculté des sciences de l'Université de Paris, à Bourg-la-Reine (Seine).
1902. **Leverato** (Vincent), 1, Milchstrasse, Freiburg-sur-Breisgau (Allemagne).
1900. **Lévignan** (comte de), docteur ès sciences, à Houx, par Anhée, Prov. de Namur (Belgique).
1905. **Levy**, docteur ès sciences, professeur à l'Ecole nationale des industries agricoles, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille, 10, rue Saint-Christophe, à Douai (Nord).
1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Kharkoff (Russie).
1895. **Liotard**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de France, à Nice (Alpes-Maritimes).
1904. **Litterer** (Dr Gustan), Trembacka, n° 4, à Varsovie (Russie).
1903. **Locquette** (Ch.), docteur en pharmacie, à Alais (Gard).
1898. **Loison** (Édouard), ex-préparateur à l'École supérieure de pharmacie de Paris, pharmacien de 1^{re} classe, à Montoire (Loir-et-Cher).
1905. **Lombard**, ingénieur, directeur général de la Société des produits chimiques de Marseille-l'Estaque, 12, rue de Breteuil, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1899. **Long** (Ed.), 12, rue Diday, à Genève (Suisse).
1905. **Loreau**, conseiller général, industriel, à Briare (Loiret).
1905. **Louin**, directeur de la Manufacture des Tabacs de Toulouse (Haute-Garonne).
1884. **Loviton**, chimiste, Stradmann, 16, à Belfort (Territoire de Belfort).
1905. **Lumière** (Auguste), industriel, 25, rue Saint-Victor, à Lyon-Monplaisir (Rhône).
1906. **Lumière** (Louis), industriel, 25, rue Saint-Victor, à Lyon-Monplaisir (Rhône).
1902. **Lussac**, pharmacien, 205 bis, boulevard Raspail, Paris (14^e).
1896. **Machado** (Virgilio), conseiller, professeur de chimie à l'Institut industriel et commercial, à Lisbonne (Portugal).
1896. **Machado** (Achilles), professeur de chimie à l'École polytechnique, à Lisbonne (Portugal).
1901. **Mailhe** (Alphonse), chargé de cours à la Faculté des sciences de Toulouse (Haute-Garonne).

Date
de
l'admission.

1897. **Malet**, rue de la Duchesse, à Calais (Pas-de-Calais).
1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale Co, Virginia (États-Unis).
1904. **Mallmann** (René), licencié ès sciences, 92, boulevard Flandrin, Paris (16^e).
1903. **Mamelle** (Henri), maître de conférences de chimie générale à l'École d'agriculture de Grignon (Seine-et-Oise).
1906. **Mameli** (Efisio), professeur de chimie générale à l'Université de Cagliari (Sardaigne).
1890. **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancrede, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).
1906. **Marcelet**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier (Hérault).
1901. **Marguery** (Félix), professeur à l'École de pharmacie, Nantes (Loire-Inférieure).
1902. **Martin**, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Grenoble (Isère).
1894. **Massol**, professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1904. **Mather** (Enoch), professeur d'électrothérapie, 80, Park place east, à Détroit (Michigan) (U. S. A.).
1905. **Mathias** (E.), professeur à la Faculté des sciences, 44, allée Lafayette, à Toulouse (Haute-Garonne).
1904. **Mayer** (Charles), 29, rue de l'Orangerie, à Versailles (Seine-et-Oise).
1901. **Mazhar** (Kiamil), docteur, chimiste bactériologie du Villayet et de l'hôpital de Salonique (Turquie).
1905. **Méker** (Georges), ingénieur-chimiste, 63, rue de Colombes, à Asnières (Seine-et-Oise).
1903. **Mentrel** (R.-C.), à la Soudière de la Madeleine, par Varangeville (Meurthe-et-Moselle).
1905. **Merklen** (François), chimiste, 79, rue Sainte, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Mermet** (Achille), professeur au Lycée Charlemagne, chef de laboratoire à l'École centrale des Arts-et-Manufactures, 60, rue de Paris, à Joinville-le-Pont (Seine).
1887. **Meslans** (Maurice), 69, quai de la Baronnie, à Ablon (Seine-et-Oise).
1900. **Merle**, chimiste à l'usine de Rochine, à Pontouvre (Charente).
1899. **Meunier** (Louis), chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de l'Université de Lyon (Rhône).
1904. **Meyer** (André), ingénieur chimiste, préparateur de chimie appliquée à l'Institut de chimie de Lille (Nord).
1898. **Meyer** (H.), docteur ès sciences, adjoint au Laboratoire de chimie de l'Université de Prague (Autriche).
1904. **Meyer** (Dr Richard), Herzogl. Techn. Hochschule, à Brunswick (Allemagne).
1891. **Meyerhoffer** (Dr W.), Wilmersdorf b. Berlin Uhlandstrasse, 39 (Allemagne).
1892. **Michel** (Edmond), directeur de la succursale des Mines de Bouxvillers, par Saint-Nicolas-du-Port (Meurthe-et-Moselle).

Date
de
l'admission.

1905. **Michel** (Georges), ingénieur des Arts-et-Manufactures, 12, rue Venture, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1898. **Miguiditchian**, pharmacien à Brousse (Turquie d'Asie).
1889. **Millery**, chimiste aux hauts fourneaux de Jarville, 33, rue du Montet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Minguin**, professeur adjoint à la Faculté des sciences de Nancy (Institut chimique) (Meurthe-et-Moselle).
1903. **Mirocourt** (Henri), chimiste à la Manufacture lyonnaise de matières colorantes, 15, avenue des Ponts, à Lyon (Rhône).
1905. **Moll von Charante** (Jacob), docteur en chimie, Haagweg, 85, à Leide (Hollande).
1888. **Moitessier** (Dr J.), professsur agrégé à la faculté de médecine, 3, boulevard Ledru-Rollin, à Montpellier (Hérault).
1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1898. **Mongin** (Henri), pharmacien, à Nogent-sur-Seine (Aube).
1887. **Monnet**, 179, route de Geuas, à Villeurbanne, près Lyon (Rhône).
1902. **Monnier**, directeur du Laboratoire cantonal de chimie agricole, 5, rue de l'Université, à Genève (Suisse).
1897. **Montaland** (Louis), 25, quai de l'Archevêché, à Lyon (Rhône).
1899. **Moog** (Robert), préparateur à la Faculté de médecine, 67, rue Condorcet, Paris (9°).
1897. **Morard**, 4, place du Commerce, Paris (15°).
1898. **Moreau**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1904. **Moreau** (Jules), licencié ès sciences, chimiste œnologue, à Belleville-sur-Saône (Rhône).
1898. **Morel** (Albert), 15, rue Chazières (Croix-Rousse), à Lyon (Rhône).
1898. **Morin**, professeur à l'École de médecine de Besançon (Doubs).
1901. **Morin** (abbé L. J.), professeur de sciences au collège Joliette, à Joliette (Canada).
1904. **Moules** (Laurent), pharmacien de 1^{re} classe, 22, allée des Couston, à Bagnères-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées).
1901. **Moulin**, pharmacien de 1^{re} classe, à Rive-de-Gier (Loire).
1900. **Moulinier** (G.), pharmacien, Pharmacie du Progrès, 10, rue Victor-Hugo, à Bayonne (Basses-Pyrénées).
1901. **Mounié**, pharmacien, à Antony (Seine), et 1, rue Mariotte, Paris (17°).
1894. **Moureu**, pharmacien, à Biarritz (Basses-Pyrénées).
1887. **Müller** (J.-A.), docteur ès sciences, professeur, 76, rue Michelet, à Mustapha-Alger (Algérie).
1889. **Müller** (Paul), professeur à l'Université, Institut chimique de Nancy, 31, rue Victor-Hugo (Meurthe-et-Moselle).
1875. **Naudin**, 35, rue du Sentier, à Bois-Colombes (Seine).
1903. **Nicloux** (Maurice), chef de laboratoire à la Faculté de Médecine, préparateur au Muséum, 107, rue Monge, Paris (5°).
- Nicolardot**, 95, rue de Vaugirard, Paris (6°).
1894. **Nietzberg**, usine de Challex (Ain).
1901. **Nicolas** (Emile), professeur de chimie et de physique à l'Ecole vétérinaire de Toulouse (Haute-Garonne).
1903. **Nicoloff** (Stefan), ingénieur chimiste, rue Mihaïlova, 12, à Roustchoux (Bulgarie).

Date
de
l'admission.

1901. **Oddo** (Giuseppe), directeur de l'Institut de chimie de l'Université de Pavie (Italie).
1883. **Ordonneau**, pharmacien, 15, rue Turner, à Cognac (Charente).
1888. **Ossipoff** (Iwan), au laboratoire de chimie de l'Université, à Karkow (Russie).
1899. **Ouvrard**, sous-chef de laboratoire à la Faculté des sciences, Paris.
1897. **Padova** (Robert), 357, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1900. **Pagès** (Jean), pharmacien de 1^{re} classe, ex-préparateur de chimie minérale, minéralogie et hydrologie, à Magalas (Hérault).
1905. **Pagès** (Georges), ingénieur agronome, maître de conférences de chimie à l'Ecole nationale d'agriculture de Montpellier (Hérault).
1904. **Paillée** (Raphaël), pharmacien chimiste de 1^{re} classe, à Arthon-en-Retz (Loire-Inférieure).
1887. **Palmer** (J.), Charpless Dyewood and C^{ie}, Chester. da. (U. S. A.).
1886. **Parmentier**, 84, rue Bonaparte, Paris (6^e).
1899. **Parrain**, pharmacien de 1^{re} classe, 12, place Saint-Nicolas, Le Mans (Sarthe).
1902. **Patrice** (Paul), pharmacien du Parc, à Vichy (Allier).
1899. **Patron Correa** (Fernando), pharmacien, professeur de chimie, à Merida, Yucatan (Mexique).
1892. **Paul**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
1905. **Paulmyer** (Louis), chimiste à l'usine Fournier, 46, rue d'Anvers, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1898. **Pelabon** (H.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille, 28, rue Lens, à Lille (Nord).
1902. **Pelet** (Dr), professeur à l'Université, 19, rue de la Solitude, à Lausanne (Suisse).
1901. **Pelletier** (Michel), chimiste, rue Sainte-Catherine, à Lyon (Rhône).
1900. **Perdrix** (Léon), professeur de chimie générale à la Faculté des sciences, 6, rue des Minimes, à Marseille (Bouche-du-Rhône).
1901. **Pereira** (Alfredo), pharmacien en chef de l'Hôpital des aliénés du *Conde Ferreira*, Rua do Almada, 289-291, à Porto (Portugal).
1902. **Périno** (Albert), chimiste diplômé de la Faculté des sciences de Bordeaux, 7, rue de l'Hôtel-des-Postes, à Nice (Alpes-Maritimes).
1902. **Perret**, préparateur à la Faculté de médecine, 7, rue Guy-de-la-Brosse, Paris (5^e).
1893. **Perrier** (Gustave), Maître de conférences à la Faculté des sciences de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1902. **Perrin** (Félix), chimiste à l'usine Lumière, à Lyon-Monplaisir (Rhône).
1880. **Perrussel** (Michel), chez MM. Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1903. **Pieraerts** (Joseph), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1906. **Pichon** (Paul), pharmacien, 8, rue d'Assas, à Saint-Omer (Pas-de-Calais).
1890. **Pictet** (Amé), professeur à l'Université, 13, rue Bellot, à Genève (Suisse).
1898. **Pierron** (Paul), chef des Travaux à l'Ecole de chimie de l'Université, 1, rue d'Algérie, à Lyon (Rhône).
1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Ardennes).

Date
de
l'admission.

1905. **Pintza** (Alexandre), docteur ès sciences, à Constantinople (Turquie).
 1896. **Platt** (Charles), professeur de chimie et de toxicologie au Collège médical Hahnemann, à Philadelphie (États-Unis).
 1902. **Poissonnier** (Gamel), pharmacien, à Aigurande (Indre).
 1898. **Poli** (Théodore), pharmacien de 1^{re} classe, 15, cours Napoléon, à Ajaccio (Corse).
 1900. **Ponthieu** (Georges), chimiste chez MM. Parke, Davis et C^o, à Détroit, Michigan (U. S. A.).
 1894. **Porcher**, professeur de physique et de chimie à l'École vétérinaire de Lyon (Rhône).
 1894. **Ponsot** (A.), chargé de cours à la Faculté des sciences, Institut de physique, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, à Lille (Nord).
 1903. **Posternak** (Dr), 53, Schweizergasse, à Bâle (Suisse).
 1902. **Pottevin** (Henri), directeur du Service d'hygiène, au Havre (Seine-Inférieure).
 1891. **Potylitzine**, professeur à l'Institut agronomique et forestière, Novo Alexandria, gouvernement Lublin (Russie).
 1898. **Pouret** (Charles), à Anneville-sur-Mer, par Grouville (Manche).
 1902. **Pozzi-Escot**, chimiste au Laboratoire de recherches scientifiques et industrielles de M. Georges Jacquemin, à Malzeville (Meurthe-et-Moselle).
 1905. **Prévot** (J.), licencié ès sciences, tanneur, 16, rue de Belzunce, Paris (10^e).
 1892. **Prevost**, pharmacien à Gaillon (Eure).
 1904. **Prévost** (Baron), 17, rue Alphonse-de-Neuville, Paris et château de la Croix-de-Bontar, Besse-sur-Issole (Var).
 1895. **Pury** (Hermann de), professeur à Clarens (Vaud), Suisse.
 1886. **Quantin**, directeur de la Station agronomique, 22, rue Saint-Michel, au Havre (Seine-Inférieure).
 1905. **Quéron** (Louis), pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).
 1902. **Rabaut** (Pierre-Charles), chimiste, 116, quai de Tounis, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1902. **Rabischong** (J.), pharmacien de 1^{re} classe, 13, rue Gambetta, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1877. **Raynaud** (Hipp.), chimiste, 5, rue des Fêtes, Paris (19^e).
 1905. **Raynaud**, préparateur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
 1897. **Rebière**, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques (maison Comar), Paris (5^e).
 1884. **Recoura**, professeur à la Faculté des sciences de Grenoble (Isère).
 1905. **Reder** (Gaston), chimiste, à Saint-Menet, par Saint-Marcel, Villa Bonnat (Bouches-du-Rhône).
 1905. **Renié** (Jean), ingénieur chimiste, à Notre-Dame-de-Briançon (Savoie).
 1897. **Renaud** (G.), pharmacien, à Claye-Souilly (Seine-et-Marne).
 1900. **Reuter** (Louis-Henry), docteur ès sciences, 215, South 13 th. Street Omaha, Neb. (U. S. A.).
 1878. **Reverdin** (Fr.), 53, rue du Stand, à Genève (Suisse).
 1897. **Reynès**, 86, rue Breteuil, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1889. **Rey Pailhade** (de), 18, rue St-Jacques, à Toulouse (Haute-Garonne).

Date
de
l'admission.

1888. **Reychler** (Dr Albert), professeur à l'Université de Bruxelles, Saint-Nicolas (Waas) (Belgique).
1903. **Reytinas**, chimiste de la C^{le} française des Agglomérés de houille, usine de Tivoli, à Charleville (Ardennes).
1903. **Reyes** (Dr François, B.), 54, rue Saint-Placide, Paris (6^e).
1883. **Ricciardi** (Leonardo), preside del R. Instituto nautico, à Naples (Italie).
1878. **Richard** (J.-Auguste), directeur de la Société céramique 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
1892. **Richard** (Camille), préparateur à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1898. **Richaud**, pharmacien en chef de l'hospice d'Ivry (Seine).
1897. **Riche** (Ch.), usine de Caséine, à Taillebourg (Charente-Inférieure).
1892. **Riché**, à Lisores, par Lyons-la-Forêt (Eure).
1880. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie agricole à l'Université d'Helsinki (Finlande).
1902. **Rising** (Willard), professeur à l'Université de Berkeley, California (U. S. A.).
1893. **Rivals** (Paul), maître de conférences à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1901. **Rivet** (A. N.), docteur en médecine, professeur à l'Université de Laval, 418, avenue Rachel, à Montréal (Canada).
1901. **Rivière** (Henri), professeur de chimie, 24, rue des Beaux-Arts, à Neuchâtel (Suisse).
1905. **Robert** (Joseph), pharmacien de 1^{re} classe, licencié ès sciences, pharmacie Marchal, Casilla, 117, à Punta Arenas de Magallanes (Chili).
1903. **Robyn**, à l'Institut de chimie de Lille (Nord).
1900. **Roberto-Lepetit** (Dr), à Suze (Italie).
1897. **Roca**, ingénieur civil à Castelnaudary (Aude).
1896. **Rocha** (Joao), préparateur de chimie à l'Institut industriel, à Lisbonne (Portugal).
1887. **RocheFontaine** (Olivier-Hector de), 1, quai de la Pêcherie, à Lyon, (Rhône).
1904. **Rocherolles** (Jacques), 10, rue d'Athènes, Paris (9^e).
1882. **Rocques** (Xavier), expert-chimiste, 2, rue Armand-Carrel, Paris (12^e).
1903. **Rodié** (Joseph), ingénieur chimiste, maison Lautier fils, à Grasse (Alpes-Maritimes).
1904. **Røderer**, Dr ès-sciences, ingénieur chimiste, Saline de Saint-Nicolas-de-Port (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Rogier**, pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris (8^e).
1901. **Rogow** (M.), chimiste diplômé de la Faculté de Saint-Petersbourg, Louisenstr., 70, à Munich (Allemagne).
1893. **Rojas** (Elias Jimenez), professeur de chimie, Apartado, n^o 230, à San José, Costa Rica (Amérique centrale).
1903. **Romano** (J.), pharmacien en chef de l'Asile des pauvres de Constantinople, 4, avenue Outrebon, à Villemonble (Seine).
1894. **Romburgh** (Dr P. van), professeur à l'Université d'Utrecht (Hollande).

- Date
de
l'admission.
1905. **Roos** (Lucien), directeur de la Station œnologique de Montpellier (Hérault).
1865. **Rosenstiehl** (Aug.), 61, route de Saint-Leu, à Enghien (Seine-et-Oise).
1903. **Roth** (René), Dispensing Chemist, pharmacie L. Décheneaux, 23, rue d'Antibes, à Cannes (Alpes-Maritimes).
1905. **Rouquet** (Henry), pharmacien chimiste, boulevard de la République, à Agen (Lot-et-Garonne).
1905. **Rouquette**, pharmacien de l'hospice Sainte-Marguerite, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1900. **Roure** (Louis), fabricant de matières premières pour la parfumerie, à Grasse (Alpes-Maritimes).
1881. **Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1883. **Roux** (Léon), professeur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1904. **Roux** (Eugène), assistant au Muséum, 16, Chaussée de l'Étang, à Saint-Mandé (Seine).
1903. **Rouyat**, pharmacien, à Montluçon (Allier).
1889. **Rouyer**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 15, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1897. **Roy** (L.), Kantst, 122, Gartenhauss, Charlottenburg (Allemagne).
1902. **Sabaneeff**, professeur à l'Université de Moscou (Russie).
1904. **Salgado** (José Pereira), chef des travaux pratiques aux Laboratoires de chimie de l'École polytechnique de Porto (Portugal).
1902. **Salgués**, ingénieur des arts et manufactures, 23, rue Saint-Etienne, à Toulouse (Haute-Garonne).
1902. **Sanson**, 87, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille (Nord).
1898. **Santoni**, pharmacien de 1^{re} classe, 30, rue de France, à Nice (Alpes-Maritimes).
1905. **Saporta** (Comte de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1905. **Sariac** (René de), pharmacien, à Mazamet (Tarn).
1903. **Sassu** (Matei), ingénieur chimiste, rue Basile-Sassu, à Braïla (Roumanie).
1901. **Satie** (Conrad), chef du laboratoire de la maison Jeancard et Gazan, villa Saint-Amans, route de Grasse à Cannes (Alpes-Maritimes).
1905. **Saugon** (Louis), 45, rue de la République, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1903. **Sauvage** (Roger), professeur à l'École de médecine et de pharmacie, 8, rue du Jardin-des-Plantes, à Poitiers (Vienne).
1904. **Savé** (Marcel), pharmacien de 1^{re} classe, à Bonneval (Eure-et-Loir).
1903. **Scharwin** (Dr W.), ingénieur. Privat docent à l'École supérieure impériale technique, à Moscou (Russie).
1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1865. **Schneider** (Théodore), route de Rocourt, à Coincy (Aisne).
1877. **Schœn** (C.), chimiste, Wesserling (Alsace).
1880. **Schulten** (de), à la bibliothèque de l'Université d'Helsingfors (Finlande).
1899. **Seabra** (Armando de), agronome et directeur du Laboratoire de chimie de l'Inspection des vins et des huiles, Rua 2, Campolide de Cima, à Lisbonne (Portugal).

Date
de
l'admission.

1896. **Seiça** (Vicente Jose de), professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Coimbre (Portugal).
1896. **Seigneuret** (Louis), licencié ès sciences, à Tournus (Saône-et-Loire).
1904. **Seisson** (Louis), place Sadi-Carnot, 2, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1905. **Semichon**, ingénieur agronome, directeur de la Station agricole de Narbonne (Aude).
1891. **Senderens** (J.-B.), professeur à l'Institut catholique, 31, rue Fondevie, à Toulouse (Haute-Garonne).
1905. **Sestini** (Quirino), professeur à l'Université de Cuneo (Italie).
1899. **Severin** (Dr Emile), professeur au Lycée Internat, 7, St. Aebinetz, à Jassy (Roumanie).
1892. **Seyewetz** (A), chef des Travaux à l'École de Chimie industrielle de Lyon (Rhône).
1884. **Silva** (Antonio Joaquim Ferreira da), professeur à l'École polytechnique de Porto, rua da Santa Catharina (Portugal).
1895. **Silva** (Luiz Rebello da), professeur de chimie à l'Institut agronomique de Lisbonne (Portugal).
1895. **Silva** (Wenceslau da), au Laboratoire de l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
1902. **Sireygeol**, 47, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine.
1891. **Sisley** (Paul), chimiste-coloriste à l'usine Renard-Villet et Bunand, 58, cours Morand, à Lyon (Rhône).
1905. **Sørensen** (S. P. S.), chef du service de chimie biologique au Laboratoire de Carlsberg, Carlsbergvej, 10, à Copenhague Valby (Danemark).
1890. **Soisbault**, pharmacien de 1^{re} classe, à Lannion (Côtes-du-Nord).
1904. **Solonina**, professeur à l'École d'Artillerie de Saint-Petersbourg (Russie).
1895. **Sousa Gômès** (Dr), professeur de chimie à l'Université de Coimbre (Portugal).
1883. **Spring** (Walthère), 32, rue Beckmann, à Liège (Belgique).
1904. **Spurge** (Edmond C.), à Mitcham Essex (Angleterre).
1904. **Staeheling**, préparateur à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1905. **Stalars** (Lucien), ingénieur chimiste, 100, rue Jacquemars-Grelée, à Lille (Nord).
1901. **Steche** (Albert), docteur ès philosophie, maison Heine et C^{ie}, Schreiber-Strasse, à Leipzig (Allemagne).
1896. **Steiner** (Arnold), directeur de la fabrique de matières colorantes Sandoz et C^{ie}, à Bâle (Suisse).
1905. **Stillman** (Thomas B.), professeur de chimie à l'Institut technique Stevens, à Hoboken, New-Jersey (U. S. A.).
1893. **Stokes** (Henri-N.), professeur à l'Université à Washington (D. C.) (États-Unis).
1887. **Storck** (Fritz), chimiste, Wartburgstrasse, 2, à Dresde (Allemagne).
1905. Succursale de la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Neuville-sur-Saône (Rhône).

Date
de
l'admission.

1902. **Surre**, directeur du Laboratoire municipal, 17, rue de Rémusat, à Toulouse (Haute-Garonne).
1903. **Taboury** (Félix), préparateur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1891. **Taffe** (Henri), chimiste de l'octroi, 80, boulevard Gambetta, à Nice (Alpes-Maritimes).
1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise.)
1897. **Tailleur** (Paul), ancien professeur à l'École de médecine de Besançon, 37, Grande-Rue, à Fontainebleau (Seine-et-Marne).
1905. **Taponnier** (Edmond), docteur ès sciences, chef de fabrication de la Società Italiana di Elettrochimica, à Bussi (Italie).
1901. **Tarbouriech**, chef des travaux de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier (Hérault).
1897. **Teploff** (N.), colonel du Génie impérial russe, 15, rue Wladimirskaïa, à Saint-Pétersbourg (Russie).
1898. **Tétry** (Léon-Alexandre), docteur chimiste, 7, rue Jeanne-d'Arc, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1901. **Theulier** (Eugène), ingénieur-chimiste, domaine Vautier, 10, place de Foux, à Grasse (Alpes-Maritimes).
1904. **Thevenaz** (Dr William), care of Read Holliday and Sons, Huddersfield Yorkshire (Angleterre).
1902. **Thierry** (Maurice de), professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Fribourg, directeur de l'Institut de Chimie n° 2, 15, boulevard de Pérolles, à Fribourg (Suisse).
1895. **Thomas** (Victor), maître de conférences à la Faculté des sciences, 11, boulevard de Gergovie, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1904. **Thomas** (Paul), ingénieur chimiste, 7, rue de l'Amelier, à Avignon (Vaucluse).
1905. **Thomas** (Sully), directeur du Laboratoire municipal, 33, rue de Lampèze, à Nîmes (Gard).
1891. **Timofejew** (Dr Wladimir), professeur à l'Institut polytechnique de Kiew (Russie).
1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université de Göttingen (Allemagne).
1888. **Tournayre** (Pierre), ingénieur, 23, rue Saint-Nicolas, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1905. **Trimbach**, pharmacien de 1^{re} classe, préparateur à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1895. **Urbain** (G.), docteur ès sciences, au Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5^e).
1904. **Urbain** (Edouard), ingénieur chimiste, à l'Estaque, près Marseille (Bouches-du-Rhône).
1899. **Urcelay** (Alberto), pharmacien de 1^{re} classe, à Merida, Yucatan (Mexique).
1894. **Vaillant** (Victor), 87, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille (Nord).
1901. **Vallée**, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).

Date
de
l'admission.

1895. **Van de Velde** (A.), directeur du Laboratoire de la ville, 24, rue du Chantier, à Gand (Belgique).
1860. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1890. **Vèzes** (Maurice), professeur de chimie minérale à l'Université, 31, rue Saubat, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Vielle**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Dax (Landes).
1906. **Vigriou** (Georges), chef des Travaux de chimie industrielle à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1903. **Villanova** (Guelfuccio), pharmacien de 1^{re} classe, chimiste diplômé de l'Institut Pasteur, 1, boulevard de La Tour, à Monte-Carlo (Monaco).
1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1902. **Vincent**, ingénieur agronome, directeur de la Station œnologique de la Haute-Garonne, 17, rue de Rémusat, à Toulouse (Haute-Garonne).
1889. **Virolleaud**, ingénieur, 30, rue Pagès, à Suresnes (Seine).
1905. **Vitoria** (Eduardo, S. J.), docteur ès sciences. Laboratoire de chimie de Tortosa (province de Taragon), Espagne.
1899. **Vitrebert** (E.), chimiste, rue des Ecoles, à Vitry-sur-Seine.
1898. **Vittenet** (Henri), docteur ès sciences physiques, 114, rue de Créqui, à Lyon (Rhône).
1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).
1905. **Vizern et Guillot**, pharmaciens chimistes, 39, rue Vacon, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1903. **Voituriez**, 135, rue Jacquemars-Gielée, à Lille (Nord).
1903. **Vournasos**, professeur de chimie appliquée à l'École Polytechnique, membre du Conseil d'Hygiène, 3, rue Kécropos, à Athènes (Grèce).
1897. **Warren Smith** (F.), Provo City, Utah (U. S. A.).
1897. **Waydelick**, 43, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1895. **Weisberg** (J.), ingénieur chimiste, à Rousies (Nord).
1894. **Welt** (M^{lle} Ida), 814, Lexington Ave, New-York, City (U. S. A.).
1892. **Werner** (A.), professeur à l'Université de Zurich (Suisse).
1888. **Werner** (Eugène), professeur à l'Université de Winmza, Gouv-Godol (Sibérie).
1895. **Westerbaan Muurling** (F.), in vertrokken naar Zoutmanstraats gravenhage's, à La Haye (Hollande).
1898. **Wheeler** (Edward), 79, Chapel St. Albany, New-York (U. S. A.).
1896. **Whitney** (Dr W. R.), Mass. Institute of technology, Alplaus, New-York (États-Unis).
1905. **Wilhelm** (Georges), chimiste, 5, boulevard Romieu, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1905. **Willstaeter** (Richard), professeur de chimie à l'Université, 40, Briennerstrasse, à Munich (Bavière).
1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 68, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).

Date
de
l'admission.

1905. **Wintrebert** (l'abbé L.), directeur au Séminaire de Philosophie, à Issy-les-Moulineaux (Seine).
1906. **Wuyts**, chef des Travaux chimiques à l'Université libre, 14, rue Charles-Martel, à Bruxelles (Belgique).
1883. **Zaboudski** (Grégoire G.), général major, professeur à l'Académie d'artillerie, à Saint-Pétersbourg (Russie).
1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).
1901. **Zamanos** (D^r Demetrius), 9, rue Nicolas-Charlet, Paris (15^e).
1903. **Zelinsky** (Nicolas), professeur à l'Université de Moscou (Russie).
-

MM. les Membres sont instamment priés de donner connaissance au secrétaire général des changements survenus dans les adresses.



UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA

540.6S0SER.3

C001

BULLETIN. 3.SER PARIS

35 1906



3 0112 025672434